

SÉRIE A, N° 1611

N° d'ORDRE

2477

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. EMILE BELTRAN

1^{re} THÈSE. — ETUDES SUR LA RÉDUCTION DES OXYDES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 FEVR 1936, devant la Commission d'Examen.

MM. P. PASCAL, *Président.*
HACKSPILL, *Examineurs.*
M. CURIE. }

ALGER

IMP. "LA TYPO-LITHO" ET JULES CARBONEL RÉUNIES

1936

SÉRIE A, N° 1611

N° D'ORDRE

2477

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. EMILE BELTRAN

1^{re} THÈSE. — ETUDES SUR LA RÉDUCTION DES OXYDES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1936, devant la Commission d'Examen.

MM. P. PASCAL, *Président.*
HACKSPILL, } *Examineurs.*
M. CURIE. }

ALGER

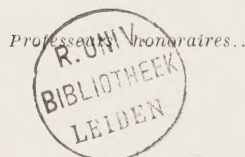
IMP. "LA TYPO-LITHO" ET JULES CARBONEL RÉUNIES

—
1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.



H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
Emile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	A. GUILLIERMOND..	T	Botanique (P. C. B.).
M. GAULLERY.....	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	M. JAVILLIER.....		Chimie biologique.
G. URBAIN	T	Chimie générale.	L. JOLEAUD		Paléontologie.
Emile BOREL	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	ROBERT-LÉVY		Zoologie.
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
H. ABRAHAM	T	Physique.	Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	Ch. JACOB	T	Géologie.
M. MOLLIARD	I	Physiologie végétale.	P. PASCAL	T	Chimie minérale.
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	M. FRÉCHET.....	T	Calcul des Probabilités et physique mathématique
A. COTTON	T	Recherches physiques.	E. ESCLANGON.....	T	Astronomie.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
Charles FABRY ...	T	Enseignement de Physique.	H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ....	T	Zoologie.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Léon BERTRAND....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	PAUTHENIER		Physique (P. C. B.).
P. PORTIER.....	T	Physiologie comparée.	De BROGLIE	T	Théories physiques.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	P. JOB		Chimie générale.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSSE		Physique du Globe.
P. WINTREBERT....	T	Anatomie et histologie comparées.	PRENANT		Zoologie.
L. BLARINGHEM....	T	Botanique.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSCQ	T	Biologie maritime.	BOHN		Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	COMBES		Botanique.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	GARNIER		Calcul différentiel.
A. MICHEL-LÉVY...		Pétrographie.	PÈRÈS		Mécanique des fluides.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL		Chimie (P.C.B.).
A. DENJOY	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	LAUGIER		Physiologie générale.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT		Technique aéronautique.
Engène BLOCH ...	T	Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE		Physique (P.C.B.).
G. BRUHAT		Physique.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
E. DARMOIS		Physique.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE	T	Radioactivité.	GAULT		Chimie (P.C.B.).
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).	CROZE		Physique.
L. DUNOYER		Optique appliquée.	DUPONT	T	Théories chimiques.
			LANQUINE		Géologie.
			VALIRON		Mathématiques.
			BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT		Zoologie (P.C.B.).
			F. PERRIN		Théories physiques.
			VAVON		Chimie organique.

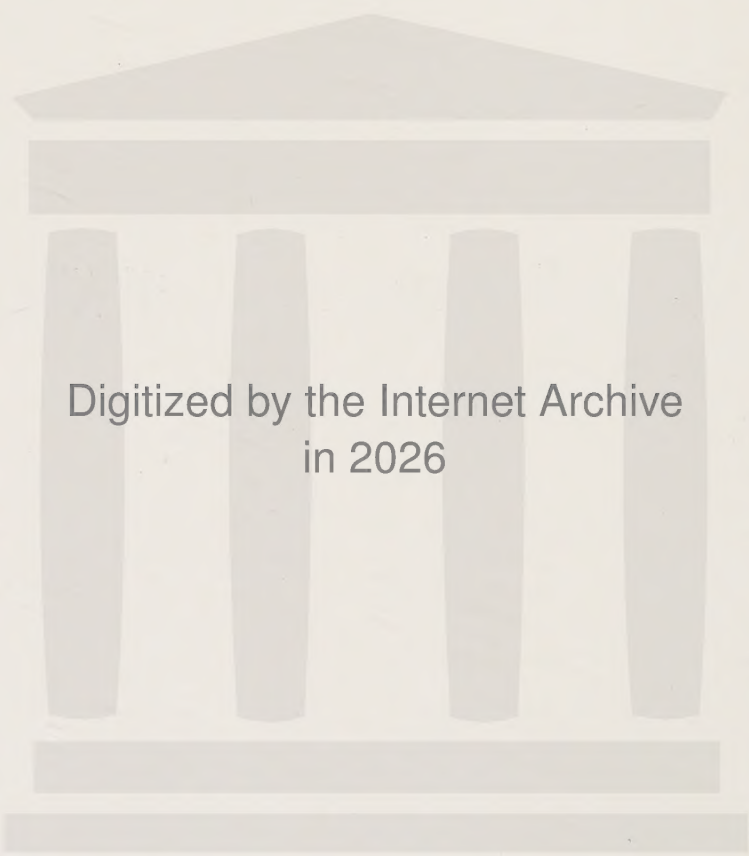
Secrétaire honoraire A. PACAUD.
Secrétaire D. TOMBECK.

A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. A. GUNTZ

PROFESSEUR DE CHIMIE APPLIQUÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ALGER

*En témoignage de ma
profonde reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDES

SUR

LA RÉDUCTION DES OXYDES MÉTALLIQUES

Dans ce travail j'ai abordé l'étude du système hétérogène qui prend naissance quand un gaz réagit sur un corps solide. Au point de vue expérimental j'ai observé la réduction par l'hydrogène gazeux d'un certain nombre d'oxydes métalliques et de sels.

En utilisant quelques résultats classiques sur la théorie cinétique des gaz, la diffusion, l'adsorption, j'ai fait un raisonnement qui m'a permis de mettre en équation la vitesse de disparition de la phase gazeuse au cours de la réaction. Les expressions analytiques ainsi obtenues m'ont donné des valeurs numériques très sensiblement voisines des résultats expérimentaux.

L'intérêt expérimental essentiel est surtout présenté par l'appareil enregistreur construit pour suivre, de bout en bout, la cinétique de réactions semblables. Ce montage s'inspire et complète celui signalé en 1921 par M. A. A. GUNTZ. Sur ses conseils j'ai modifié le dispositif initial. L'appareil réalisé est robuste, fidèle, sensible. On doit le recommander à l'attention des chercheurs.

HISTORIQUE

Les études sur la cinétique de la réaction d'un gaz sur un solide ne sont pas nombreuses. La littérature, sur ce sujet, ne signale que fort peu de travaux. On a surtout étudié cette question comme directement attachée à la notion de catalyse hétérogène de contact. L'étude quantitative du phénomène a été longtemps négligée. Les recherches poursuivies dans le domaine de la chimie colloïdale ont mis en lumière les phénomènes rattachés aux interfaces. D'une manière générale, tous les solides ont tendance à adsorber ou à condenser sur leur surface, les gaz, les vapeurs ou les liquides, avec lesquels ils sont en contact. Une théorie des réactions gazeuses sur les surfaces catalytiques a été commencée en 1907, par BODENSTEIN-FINK. La vitesse de réaction était supposée déterminée par la vitesse de diffusion du gaz réagissant à travers le film résultant de l'adsorption. Cette théorie a été, en partie vérifiée par KUSTER et BERL.

De plus, comme le signale ECKELL : « l'étude de la catalyse hétérogène comprend deux recherches, l'examen « de la cinétique de processus, relations entre les grandeurs cinétiques d'une part, et la structure de la constitution des catalyseurs de l'autre. »

On a expérimenté le deuxième point de vue. H. S. TAYLOR, PEASE, BENTON⁽¹⁾, ont donné des résultats numériques pour l'adsorption des gaz par les métaux. La cinétique de la réaction d'un gaz sur un solide n'a pas été approfondie.

(1) BODENSTEIN. — *Ber.*, t. 40, p. 570, 1907.

FINK. — *Physik. chem.*, t. 60, p. 1, 1907.

KUSTER. — *Anorg. chem.*, t. 42, p. 453, 1904.

BERL. — *Anorg. chem.*, t. 44, p. 267, 1905.

ECKELL. — *Electrochem.*, 1933, 39, 423.

PEASE et TAYLOR. — *Am. Chem. Soc.*, t. 43, p. 2179, 1921.

BENTON. — *Am. Chem. Soc.*, t. 45, p. 887, 1923.



PREMIERE PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE

Quand la réaction d'un gaz G sur un solide S donne naissance, à un produit solide S', les phases solide, gaz, et leur interface existent à chaque instant, pendant toute la durée de la réaction. Nous admettrons, dans la suite de nos raisonnements, que l'interface « gaz-solide » est le siège principal de la réaction. Nous supposerons, pour évaluer théoriquement la quantité de gaz G qui participe à l'équilibre, que dans l'interface « gaz-solide » se passent deux phénomènes simultanés importants: la réaction elle-même et l'adsorption des molécules gazeuses par le solide S', résultat de la réaction.

Etant donné un grain de solide S, supposé sphérique, en présence d'un gaz G, ce dernier pénètre par diffusion dans le solide. Nous admettons qu'à une distance r du centre O du granule sphérique solide, sur toute la surface d'une sphère concentrique, la concentration c en gaz est donnée par la relation différentielle.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \quad (1)$$

on choisit comme solution ⁽¹⁾ :

$$c = A \frac{r}{t\sqrt{t}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (2)$$

Dans cette expression le coefficient de diffusion du gaz dans le solide, de composition variable, est fonction de la température absolue T et de la pression P .

(1) BOUASSE. — *Thermodynamique*, p. 121.

Si on pose :

$$D = D_0 \cdot T^n \cdot p^m \quad (3)$$

on obtient

$$c = A \cdot r \cdot t^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{p^2}{4 \cdot D_0 \cdot T^n \cdot p^m}} \cdot \frac{1}{t} \quad (4)$$

L'équation du départ (2) donne à chaque instant la concentration en molécules de gaz sur une sphère de rayon r , à l'intérieur du grain solide. Pour que la réaction se produise dans l'interface entre les molécules superficielles du solide et les molécules du gaz, il est nécessaire d'admettre avec ARRHÉNIUS, BERTHOUD, MARCELIN et RICE que les molécules agissantes sont les molécules « actives ». Nous désignons par (forme active) le nombre des molécules du gaz capables d'intervenir efficacement dans la réaction et nous désignons par (forme inactive) les autres molécules présentes, et qui ne possèdent pas l'énergie suffisante.

Soit

$$K = \frac{(\text{forme active})}{(\text{forme inactive})} \quad (5)$$

Nous écrirons avec les auteurs précédents.

$$\log_e K = -\frac{q}{RT} + C \quad (6)$$

et

$$K = B \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \quad (7)$$

(2) ARRHENIUS. — *Zeit. phys. chem.*, 4, 231; 28, 417.

BERTHOUD. — *J. ch. phys.*, 12, 573, 1912.

J. ch. phys. 9, 352, 1911.

11, 577, 1913.

12, 564, 1914.

17, 589, 1919.

J. RICE M. A. — *British. Ass. Report.*, 1915, p. 397.

LOUIS S. KASSEL. — *Ph. D. Kinetics of Homogeneous gas reactions.*

Comme première approximation nous pouvons admettre que le nombre de molécules actives à un instant donné est suffisamment petit pour que l'on puisse considérer l'expression (forme inactive) comme égale, à peu de chose près, au nombre des molécules du gaz présentes dans l'interface, on écrira alors :

$$(\text{forme active}) = K. c. a \quad (8)$$

a étant un coefficient de proportionnalité.

Or la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en molécules actives du gaz. Sur une sphère de rayon r à l'intérieur du solide, la vitesse de réaction sera, en utilisant les valeurs de K et de c , proportionnelle à une expression de la forme :

$$\beta \times r \times i - \frac{3}{2} \quad e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \quad (9)$$

La réaction commence par une accumulation des molécules gazeuses à la surface du grain solide. Quand la concentration (forme active) devient suffisante, la réaction débute. Il se forme alors des particules du produit solide de la réaction réparties sur toute la surface de la sphère de rayon où se passe la réaction à l'instant t . Ces particules solides qui prennent naissance ont des grosseurs variables avec certains facteurs : la vitesse de réaction, la pression du gaz, la température de la réaction, etc... Généralement très petites elles atteignent, dans certains cas, et comme nous le montrerons expérimentalement, les dimensions colloïdales. Le produit solide de la réaction est alors capable d'absorber plus ou moins fortement le gaz qui s'accumule à l'interface.

Puis le gaz et la réaction progressent à l'intérieur du solide en expérience. Petit à petit le produit solide de la

réaction se saturant de molécules de gaz, il est naturel de penser qu'il en résulte un colmatage et que le gaz pénètre plus lentement dans le solide. La réaction se ralentit et peut dans certaines circonstances favorables, s'arrêter avant que toute la substance du solide S soit pénétrée. Cela va dépendre essentiellement de la quantité de produit solide adsorbeur formé, de sa surface, et de sa capacité d'adsorption.

« L'explication doit être cherchée dans le sens de LANG-
« MUIR. Le siège de la réaction est à l'interface solide-
« gaz. Quand la réaction avance elle se fait à la surface
« de séparation des phases solides. Ceci explique le rôle
« que peut jouer et en particulier la gêne apportée par
« certains produits de la réaction qui forment une cou-
« che à la surface du solide attaqué ⁽¹⁾. »

Etant donné un grain solide, soit à l'instant t la sphère de rayon r interface « solide-gaz » sur laquelle se passe la réaction et sur laquelle nous étudions l'adsorption du gaz G. Nous admettrons qu'une molécule de gaz sera adsorbée par une particule solide si elle est animée d'une vitesse $\bar{u}_0$ suffisante. Le calcul indique le nombre dn_0 des molécules qui ont une vitesse très voisine de $\bar{u}_0$, parmi les n molécules présentes.

$$dn_0 = 4n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} \cdot e^{-\frac{h m \cdot u_0^2}{2}} \cdot u_0 \cdot du_0 \quad (10)$$

$$\text{avec } \frac{R}{2N} = \frac{1}{4 h T}$$

(1) ZAWADSKI J. et BRETSZNAJDER S. — *Z. phys. chem.*, 1933, 22 B, 79.

PEASE et TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 43, p. 2.179, 1921.

LANGMUIR. — *Trans. Far. Soc.*, t. 17, p. 607, 1922.

Si M est la masse moléculaire du gaz G considéré, on a $m = \frac{M}{N}$. Dans ces conditions, le nombre dn_0 est égal à :

$$dn_0 = 4 \cdot n \cdot \bar{u}_0^2 \cdot \sqrt{\frac{M^3}{8 \pi R^3 T^3}} \cdot e^{-\frac{M \bar{u}_0^2}{2 RT}} \cdot du_0 \quad (11)$$

Admettons alors que les granules solides S' formés au cours de la réaction se présentent sous la forme de particules sphériques de même rayon r . La surface offerte par ses grains est proportionnelle à la puissance $2/3$ de leur masse totale. On peut donc évaluer les molécules adsorbées. Leur nombre est proportionnel : à dn_0 , et aussi à la surface solide adsorbante. On peut écrire en appelant M les molécules de gaz adsorbés :

$$M = H \cdot dn_0 \cdot (\text{surface offerte}) \quad (12)$$

Or la masse du produit formé étant proportionnel à la concentration (forme active) de l'expression (9), on écrira :

$$(\text{surface offerte}) = F \cdot (\text{forme active})^{\frac{2}{3}} \quad (13)$$

ce qui conduit à écrire

$$M = \gamma \cdot r \cdot t^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \cdot T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{M \bar{u}_0^2}{2 RT}} \cdot r^{\frac{2}{3}} \cdot t^{-\frac{1}{3}} \cdot e^{-\frac{2}{3} \frac{r^2}{4Dt}} \cdot e^{-\frac{2}{3} \frac{q}{RT}}$$

ou encore, en appelant B toutes les quantités constantes de cette expression

$$M = B \cdot r^{\frac{5}{3}} \cdot t^{-\frac{5}{2}} \cdot T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{5}{3} \frac{r^2}{4Dt}} \cdot \frac{2}{3} \frac{q}{RT} - \frac{M \bar{u}_0^2}{2 RT} \quad (14)$$

(1) TIOMKINE M. — *Z. chim. phys. russe*, 1933, 4/573.

Il devient alors possible de calculer les molécules de gaz qui disparaissent de la phase gazeuse à l'instant t . Ce sont, d'une part, les molécules actives (9) qui participent à la réaction elle-même et, d'autre part, les molécules adsorbées (14) à la surface du produit solide formé. Avec l'approximation de nos raisonnements le nombre total des molécules de gaz G qui disparaissent à l'instant t , sera

$$N = A r t - \frac{3}{2} e^{-\frac{r^2}{4Dt} - \frac{q}{RT}} + B r^{\frac{5}{3}} t^{\frac{5}{3}} - \frac{5}{2} T - \frac{3}{2} e^{-\frac{r^2}{4Dt} - \frac{2q}{3RT} - \frac{M u_0^2}{2RT}}$$

Ce résultat donne le nombre de molécules de gaz disparaissant dans une interface élémentaire, pour un granule. Si nous généralisons cette expression analytique à toute la masse m de solide S en expérience, à tout instant, le nombre de molécules de gaz qui va disparaître est proportionnel, puisque nous considérons le solide S sous forme de petites sphères identiques, à la puissance $2/3$ de la masse totale. En désignant par w la vitesse de disparition du gaz, qui agit sur une masse m de solide, on aura

$$w = \alpha \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot r \cdot t - \frac{3}{2} e^{-\frac{r^2}{4Dt} - \frac{q}{RT}} + \beta m^{\frac{2}{3}} \cdot r^{\frac{5}{3}} t^{\frac{5}{3}} - \frac{5}{2} T - \frac{3}{2} e^{-\frac{r^2}{4Dt} - \frac{2q}{3RT} - \frac{M u_0^2}{2RT}} \quad (15)$$

En utilisant ce résultat on peut suivre le volume du gaz. Aux coefficients numériques de proportionnalité près, et si on suppose comme variable le temps t , on

aura, pour le volume V de gaz qui disparaît, une expression de la forme

$$\int_0^t \left(a t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{b}{t}} + c t^{-\frac{5}{2}} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}} \right) dt. \quad (16)$$

La formule établie pour la vitesse de disparition du gaz, peut être étudiée plus complètement. En posant :

$$a = \alpha m^{\frac{2}{3}} \cdot r \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

$$b = \frac{r^2}{4 D} \quad (17)$$

$$c = \beta m^{\frac{2}{3}} r^{\frac{5}{2}} T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{2 q}{3 RT} - \frac{M \bar{u}_0^2}{2 RT}}$$

on peut écrire :

$$w = a t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{b}{t}} + c t^{-\frac{5}{2}} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}.$$

Supposons que les coefficients a , b , c , soient constants. Cette condition se réalise, lorsque la température T , de la réaction est maintenue fixe. On voit alors pour les valeurs positives de t , la vitesse suivre une variation analogue à celle d'une courbe en cloche de « Gauss ». Le calcul de la dérivée donne :

$$w' = t^{-\frac{5}{2}} e^{-\frac{b}{t}} \left(a b t^{-\frac{1}{2}} - \frac{3a}{2} \right)$$

$$+ t^{-\frac{7}{2}} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}} \left(\frac{5c}{3} b t^{-\frac{1}{2}} - \frac{5c}{2} \right)$$

Chacune des deux parenthèses s'annule pour une même valeur de t .

$$t = -\frac{2}{3}b$$

Si on représente graphiquement les variations de la vitesse, on obtient une courbe, passant par l'origine et tangente à l'axe des temps en ce point. La courbe se relève, passe par un maximum, et s'incline pour devenir asymptote à l'axe des temps. Nous remarquons immédiatement, que la courbe qui va traduire les variations complètes de la masse de gaz, aura toujours un point d'inflexion, dont l'abscisse aura pour valeur

$$t = -\frac{2}{3}b - \frac{r^2}{4D_0T^n \cdot p^{m-1}}$$

Pour les valeurs de T croissantes, l'abscisse du point d'inflexion diminue. De même, pour des pressions p croissantes.

Enfin, r , qui représente, à peu de chose près, une valeur moyenne des rayons de granules solides mis en expérience, peut modifier l'allure de la réaction. Quand r diminue, b diminue. Le point d'inflexion se rapproche de l'origine. Cependant dans la suite de notre travail, nous avons pu montrer combien il était difficile de modifier r . Ceci tient à des difficultés surgissant au moment de la préparation même de l'oxyde. Et puis, il est expérimentalement très délicat de fabriquer des granules ayant tous même dimension. Toutefois l'étude expérimentale, nous ayant montré le rôle négligeable de la variable r , nous abandonnerons dans la suite de notre raisonnement théorique cette variable, pour ne suivre que le temps t .

De ces deux variables c'est en effet le temps qui a la plus grande importance. Notre étude s'est alors circonscrite aux variations de T et de la pression.

Toutes conditions semblables, nous pouvons remarquer également que l'ordonnée du point d'inflexion varie proportionnellement à a et à c; donc à la masse du solide en expérience, et demeure inversement proportionnel à l'énergie d'activation q.

En utilisant le résultat de la formule (15), si nous supposons que pendant toute la durée d'une expérience (six heures) en moyenne les conditions de température sont identiques, aux coefficients numériques de proportionnalité près a et b, cette expression donne la valeur de la vitesse de disparition du volume v de la phase gazeuse hydrogène.

Prenons le temps t, comme variable. Le volume du gaz V qui aura disparu au temps t est une expression de la forme.

$$V = \int_0^t \left(at^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{b}{t}} + c \cdot t^{-\frac{5}{2}} \cdot e^{-\frac{5b}{3t}} \right) dt.$$

Les deux intégrales à calculer ne peuvent pas s'obtenir exactement pour une valeur de t quelconque positif. Si le temps augmente indéfiniment, le calcul se ramène à celui des intrales d'EULER de seconde espèce. Dans ce cas, nous pouvons obtenir la valeur de v. Faisons le changement de variable pour t positif.

$$t = \frac{1}{u^2} = u^{-2} \quad dt = -2u^{-3} \cdot du$$

et on aura

$$\int_0^\infty at^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{b}{t}} \cdot dt = 2a \int_0^\infty e^{-bu^2} du = a \cdot \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

et aussi

$$\int_0^\infty c t^{-\frac{5}{2}} \cdot e^{-\frac{5b}{3t}} dt = 2c \int_0^\infty u^2 \cdot e^{-\frac{5}{3} b u^2} du = \frac{c}{2} \sqrt{\frac{27\pi}{125 b^3}}$$

Nous avons donc

$$V_{\text{pour } t = \infty} = a \sqrt{\frac{\pi}{b}} + \frac{c}{2} \sqrt{\frac{27\pi}{125 b^3}} \quad (18)$$

ou en remplaçant les lettres par leurs valeurs:

$$V_{(t = \infty)} = \frac{a \cdot m \cdot r \cdot \sqrt{\pi} \cdot e^{-\frac{q}{RT}}}{2 \sqrt{D}} + \frac{B m \cdot r \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{27} \cdot T^{-\frac{2}{3}} \cdot e^{-\frac{2q}{3RT}} - \frac{M \bar{u}_0^2}{2 RT}}{2 \sqrt{125} \sqrt{\frac{r^6}{64 D^3}}}$$

ou encore

$$V_{(t = \infty)} = A \cdot m \cdot \sqrt[2]{D} \cdot e^{-\frac{q}{RT}} + B m \cdot \sqrt[2]{D^3} \cdot r^{-\frac{4}{3}} \cdot T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{2q}{3RT}} - \frac{M \bar{u}_0^2}{2 RT}$$

Cette valeur donne l'ordonnée de l'asymptote parallèle à l'axe des temps.

Une valeur approchée de V en fonction du temps, peut s'obtenir à l'aide des développements en séries entières:

$$I_1 = \int_0^t a t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{b}{t}} dt$$

$$\text{et } I_2 = \int_0^t c t^{-\frac{5}{2}} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}} dt.$$

se calculeront en développant $e^{-\frac{b}{t}}$ et $e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}$ on aura successivement

$$I_1 = \frac{2a}{\sqrt{t}} \left(-1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{b}{1} \cdot \frac{1}{t} - \frac{1}{5} \cdot \frac{b^2}{2!} \cdot \frac{1}{t^2} + \dots \right. \\ \left. + (-1)^n \frac{1}{(2n-1)!} \cdot \frac{b^{n-1}}{(n-1)!} \cdot \frac{1}{t^{n-1}} \dots \right)$$

De même on aura, en posant: $B = \frac{5}{3} b.$

$$I_2 = \frac{2c}{t\sqrt{t}} \left(-\frac{1}{3} + \frac{1}{5} \cdot \frac{B}{1} \cdot \frac{1}{t} + \dots \right. \\ \left. + (-1)^n \frac{1}{(2n+1)!} \cdot \frac{B^{n-1}}{(n-1)!} \cdot \frac{1}{t^{n-1}} \dots \right)$$

Le volume V sera une série, dont le terme général est égal

$$V_{(n)} = (-1)^n \cdot \frac{2a}{\sqrt{t}} \cdot \frac{1}{(2n-1)!} \cdot \frac{b^{n-1}}{(n-1)!} \cdot \frac{1}{t^{n-1}} \\ + (-1)^n \cdot \frac{2c}{t\sqrt{t}} \cdot \frac{1}{(2n+1)!} \cdot \frac{5^{n-1}}{3^{n-1}} \cdot \frac{b^{n-1}}{(n-1)!} \cdot \frac{1}{t^{n-1}}.$$

Ce terme général, d'aspect très compliqué, peut donner lieu à une interprétation relativement simplifiée. Si, en effet, on limite le calcul aux deux premiers termes dans chacun des développements en séries, on aura :

$$v_{\text{approché}} = \frac{2a}{\sqrt{t}} \left(\frac{b}{3t} - 1 \right) + \frac{2c}{t\sqrt{t}} \left(\frac{b}{t} - 1 \right)$$

Quand on prend davantage de termes les quantités placées dans les parenthèses vont reproduire les valeurs, très voisines de celles des exponentielles.

Aux terme correctifs près on peut admettre.

$$v_{\text{approche}} = \lambda \cdot e^{-\frac{b}{t}} F\left(\frac{1}{t}\right) + \mu e^{-\frac{3}{3}\frac{b}{t}} G\left(\frac{1}{t}\right) \quad (19)$$

Les fonctions $F\left(\frac{1}{t}\right)$ et $G\left(\frac{1}{t}\right)$ étant à déterminer dans chaque cas.

Les formes transcendantes des expressions précédentes, et la difficulté du calcul direct des intégrales citées, m'ont entraîné à une étude des expressions transformées logarithmiques.

Dans les calculs qui vont suivre j'ai alors essayé l'intégration de l'expression de la vitesse de disparition du gaz. J'utilise quelques propriétés des courbes obtenues en portant en abscisses le logarithme décimal du temps, et en ordonnées les logarithmes décimaux des volumes de gaz disparu.

Soit en effet à calculer l'intégrale définie

$$V = \int_0^1 \left(a t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{b}{t}} + c t^{-\frac{5}{2}} e^{-\frac{5}{3}\frac{b}{t}} \right) dt$$

Cette expression est une fonction de t :

$$V = \Phi(t)$$

De même, le logarithme décimal du volume est fonction de t ; soit par exemple

$$\log_{10} V = F(t)$$

Cette égalité entraîne la suivante

$$\frac{V'}{V} = K \cdot F'(t) \quad (20)$$

Si nous pouvons obtenir une expression analytique suffisamment approchée de $F(t)$, il sera possible avec la relation (20) de calculer v , on aura alors,

$$V = \frac{V'}{K F'(t)}$$

or

$$V' = a t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{b}{t}} + c t^{-\frac{5}{2}} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}$$

donc

$$V = \frac{a t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{b}{t}} + c t^{-\frac{5}{2}} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}}{K F'(t)}$$

Nous sommes, dans ces conditions, appelés à examiner la forme analytique qui convient le mieux à la représentation du logarithme décimal de v .

Je construis la courbe $\log. v = \Gamma (\log. t)$ en portant sur deux axes rectangulaires les valeurs respectives de $\log. t$ et de $\log. v$.

Cette courbe est *une droite*. J'écris alors

$$\log V = a_0 \log t + b_0$$

et

$$\frac{V'}{V} = \frac{a_1}{t}$$

$$V = \frac{V'}{a} \cdot t$$

ce qui donne

$$V = A_0 \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot e^{-\frac{b}{t}} + B_0 t^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}.$$

Supposons maintenant que la courbe logarithmique présente une direction asymptotique dans la direction de l'axe des logarithmes t .

On pose alors dans ce cas :

$$\log V = A \cdot e^{-\frac{B}{\log t}}$$

et nous déduisons

$$\frac{V'}{V} = K \cdot \frac{1}{\log^2 t} \cdot \frac{1}{t} \cdot e^{-\frac{B}{\log t}}$$

et

$$V = V' \cdot \frac{1}{K} \cdot t \cdot \log^2 t \cdot e^{\frac{B}{\log t}}$$

ou encore

$$V = (A_1 t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{b}{t}} + B_1 t^{-\frac{5}{2}} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}) t \cdot \log^2 t \cdot e^{\frac{B}{\log t}}$$

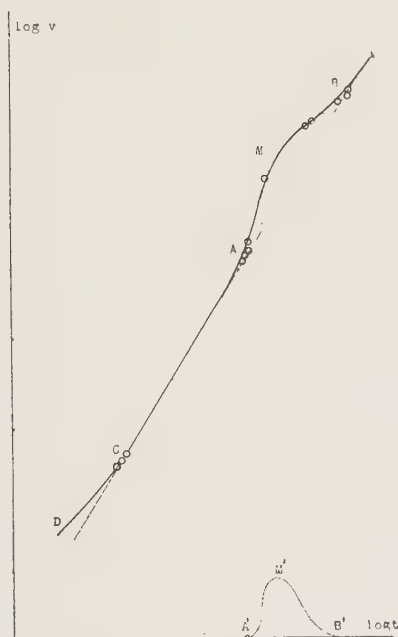


Fig. 1. — Courbe transformée logarithmique dans le cas général.

En plus des deux types précédents, nos expériences nous ont donné, bien souvent, des courbes transformées logarithmiques qui présentaient un aspect plus compliqué. Le schema type de ces courbes s'identifie dans la plus grande partie des observations, à celui de la fig. 1.

On trouve généralement un des deux types précédents sur lequel apparaît une région A M B en forme de « cloche ».

Pour la commodité des expressions, je désigne la courbe logarithmique de l'un des deux types précédents *courbe de base*. Elle correspond à certaines réactions simples. La partie A M B sera désignée par le terme « *accident* ».

Nous pouvons mettre en équation la courbe C.A.M.B. D.E. A l'expression analytique de la courbe de base nous pouvons ajouter celle de la courbe A' M' B'. On obtiendra, ainsi l'expression analytique de la courbe totale.

Posons $\log. t. = \theta$ $\log. v = V$

Si on a également. $\overline{OO'} = a$ l'équation de la courbe A' M' B' peut se mettre sous la forme

$$(\theta - a) e^{-\frac{(\theta - a)}{a}}$$

et nous pouvons écrire comme équation de la ligne C.A.M.B.D. dans laquelle, en première approximation nous supposons la base C D rectiligne

$$V = a_0 \theta + b_0 + c (\theta - a) e^{-\frac{(\theta - a)}{a}}$$

ce qui conduit à l'expression

$$\frac{V'}{v} = \frac{1}{t} \left[a_1 + c e^{-\frac{(\theta - a)}{a}} \cdot (1 - \theta + a) \right]$$

finalement

$$V = \frac{A_2 t^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{t}} + B_2 t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}}{a_1 + c_1 e^{-(1+a-\log t)}}$$

On peut généraliser, et en cherchant à interpréter le cas, dans lequel la vitesse v' se trouve exprimée par une expression de la forme

$$V' = \alpha t^{-\mu} e^{-\frac{b}{t}} + \beta t^{-\nu} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}$$

et admettre également, comme expression analytique de la courbe en cloche $A' M' B'$, une relation ayant l'allure suivante :

$$(\theta - a)^n e^{-\frac{\varepsilon}{\theta - a}} + (\theta - a)^m e^{-\frac{5}{3} \frac{\varepsilon}{(\theta - a)}}$$

Le calcul donne alors comme résultat :

$$V = \frac{A_2 t^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{t}} + B_2 t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}}{\alpha + \beta (\log t - a)^{-(n+1)} e^{-\frac{\varepsilon}{\log t - a}} \left(\varepsilon (\log t - a)^{-1} - n \right) + \gamma e^{-\frac{5}{3} \frac{\varepsilon}{3(\log t - a)}} \left(\varepsilon (\log t - a)^{-1} - m \right)}$$

Ce calcul nous conduit à une expression compliquée donnant le volume de gaz disparu en fonction du temps t . Si nous posons $\log. t - a = \tau$ nous aurons

$$V = \frac{A \cdot t^{-(\nu-1)} e^{-\frac{b}{t}} + B t^{-(\nu-1)} e^{-\frac{5}{3} \frac{b}{t}}}{x + \frac{\varepsilon}{\tau} e^{-\frac{\varepsilon}{\tau} \left(\frac{\varepsilon}{\tau} - n \right) + \gamma \tau e^{-(m+1)} - \frac{3}{3} \frac{\varepsilon}{\tau} \left(\frac{3\varepsilon}{3\tau} - m \right)}$$

Au point de vue expérimental ces considérations théoriques se sont trouvées, non seulement vérifiées avec une assez grande précision, mais elle nous ont aussi permis un certain nombre de remarques.

1° Nous avons mis en évidence, chaque fois qu'une réaction donne naissance à un produit intermédiaire, un « accident » de la forme A.M.B, sur le courbe transformée logarithmique.

2° Il m'a semblé logique d'attacher d'autant plus d'intérêt et une stabilité d'autant plus grande à ce composé intermédiaire, que l'« accident » A.M.B. qui lui correspond est plus important.

Quand le produit intermédiaire apparaît au début de la réaction, l'« accident » se présente sous la forme D C. Quel que soit, dans ces conditions, l'allure de la courbe de base, on constate, au début une déformation. On en déduit, qu'au début de la réaction étudiée, il en existe une autre, c'est-à-dire qu'il y a un produit intermédiaire, généralement vite détruit, qui prend naissance dans les premiers moments. De l'ampleur de la partie D C, on peut, approximativement déduire la durée de décomposition du produit secondaire existant au début de la réaction.

Dans ces calculs on considère le nombre dn_0 des molécules de gaz qui possèdent une vitesse suffisante $\bar{u}_0$ pour être adsorbées.

Mais, il est possible de trouver à chaque instant, sur chaque partie microscopique de surface adsorbante, un équilibre statistique, dans lequel une condensation accidentelle peut se produire. Parmi les molécules N du gaz présents à l'instant t en un point, et qui sont donnés par la loi de diffusion, une partie réagissent, d'autres sont adsorbés, et enfin les fluctuations instantanées de vitesse dans les phases en contact, peut amener :

1° une réaction augmentée,

2° une adsorption augmentée.

Dans chaque cas, le facteur correctif est alors proportionnel à la probabilité d'une condensation accidentelle, ayant pour valeur

$$\delta n_0 = K \sqrt{\frac{N}{2\pi}} e^{-\frac{N\bar{u}_0^2}{2}}$$

Le nombre de molécules absorbées devient

$$dn_0 + \delta n_0 = dn_0 + K \sqrt{\frac{N}{2\pi}} e^{-\frac{N\bar{u}_0^2}{2}}$$

Le nombre N des molécules libres sont égales à la différence entre les molécules arrivant et celles utiles à la réaction donc :

$$N = k' (C - E. C e^{-\frac{q}{R T}})$$

on pourra avoir comme expression générale de la vitesse de disparition du gaz, la formule suivante :

qui tient compte partiellement des *fluctuations*.

$$\begin{aligned}
 \omega = & A r t \cdot e^{-\frac{3}{2}} - \frac{r^2}{4 D_0 T^0 p^0} \cdot \frac{1}{t} - \frac{q}{R T} \\
 & + B r \cdot t \cdot T \cdot e^{-\frac{5}{3}} - \frac{5}{2} - \frac{3}{2} - \frac{5 r^2}{12 D t} - \frac{2 q}{3 R T} - \frac{M \bar{u}_0^2}{2 R T} \\
 & - \frac{n_0^2}{2} \cdot k' (C - E C \cdot e^{-\frac{q}{R T}}) \\
 = & K \sqrt{\frac{k' (C - E C \cdot e^{-\frac{q}{R T}})}{2 \pi}} \cdot e
 \end{aligned}$$

Cette *correction* très faible entre dans l'évaluation de la *constante* qui commande la deuxième exponentielle, d'adsorption.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

En 1921, A. A. GUNTZ, publie la description d'un appareil qu'il imagine pour suivre automatiquement les variations de volume d'une masse gazeuse.

« Les variations de volume sont mesurées par les changements de niveau du mercure dans un tube volumètre V. Dans l'axe du volumètre est tendu un fil de nichrome de 0 m. 50 de longueur et de 2/10 de mm. de diamètre, dont la résistance électrique est variable avec le niveau du mercure. On enregistre photographiquement les variations de résistance au moyen d'un galvanomètre Rengade. Le fil a^b est dans un pont de Weasthorne dont les résistances sont grandes par rapport à celles du fil. Par le jeu de ces résistances le zéro du galvanomètre peut être amené à correspondre à un niveau quelconque du mercure dans V. Les déviations du galvanomètre sont sensiblement proportionnelles aux variations de résistance et les variations de volume sont ainsi mesurées.

Pour identifier les changements de la masse gazeuse avec celle de son volume, il suffit qu'à une température donnée sa pression reste constante; et qu'à une température différente le rapport p/T reste constant.

On y arrive ainsi: le réservoir B est suspendu à une tige filetée F qui peut se déplacer sans tourner dans le sens vertical en traversant un écrou E fixé au centre d'un plateau en bois P3. Au moyen d'un petit moteur électrique le plateau tourne dans un sens ou dans l'autre et sa rotation oblige la vis à monter ou à descendre

de la longueur d'un pas par tour, soit 1 millimètre. Le manomètre R communique, par une de ses branches avec le volumètre et par l'autre avec un réservoir A rempli d'hydrogène, dont la masse ne change pas au cours d'une expérience et dont la pression va régler la pres-

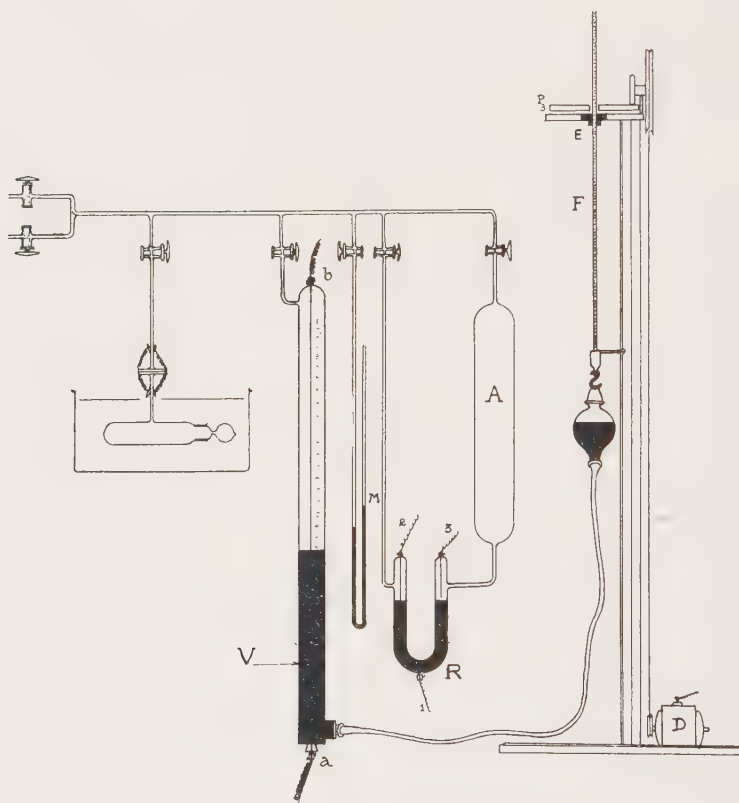


Fig. 2. — Dispositif A. A. GUNTZ.

sion dans l'appareil, comme dans le volumètre de Lunge. Si la pression augmente ou diminue au cours de la réaction, le mercure vient toucher l'une ou l'autre des pointes de platine du manomètre R et établit le circuit action-

nant par des relais la dynamo *D* dans un sens tel que la pression est maintenue toujours égale à celle du réservoir *A*. Les ordonnées de la courbe tracée par l'enregistreur sont à tout moment proportionnelles, à la masse de l'hydrogène absorbé (fig. 2).

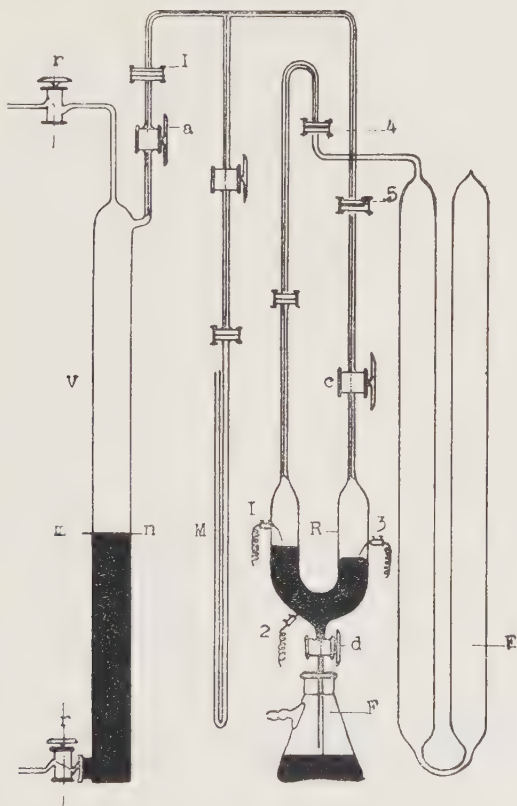


Fig. 3. — Schema du dispositif employé.

Le réservoir de mercure est relié au robinet *r* situé à la partie inférieure du volumètre *V*.

Le montage de notre dispositif expérimental s'inspire du modèle précédent (fig. 3).

Pour supprimer l'instabilité et les accidents dus au galvanomètre, nous avons, sur les conseils de M. A. A.

GUNTZ, utilisé la photographie directe du niveau $m n$ du mercure dans le tube volumètre.

L'appareil comprend un réservoir E rempli d'hydrogène, et servant de régulateur de pression dans le dispositif.



Fig. 4. — Détail du volumètre.

On note le tube F, et le régulateur R au premier plan. Dans le fond on aperçoit le tube volumètre et le niveau de mercure.

Le réservoir à deux branches R assure la commande électrique du relai destiné à actionner la dynamo pour faire monter ou descendre le réservoir à mercure, et

par suite le niveau mn dans le volumètre. Le manomètre M indique la pression.

Les canalisations sont faites en tubes capillaires à parois épaisses. Les jonctions sont assurées par joints plats, serrés l'un contre l'autre, à l'aide de brides circulaires en cuivre. Joints, robinets sont recouverts d'un léger enduit de graisse spéciale au caoutchouc et à la vaseline tenant bien le vide.

L'ensemble du dispositif est alors enfermé dans une cage de verre. La température Θ de cette partie du dispositif reste sensiblement constante au cours d'une expérience qui dure six heures, en moyenne.

Par le robinet r , situé à sa partie supérieure, le volumètre communique avec le réservoir mobile rempli de mercure accroché à la tige filetée F . Cette partie pour le remontage du mercure est celle utilisée dans le dispositif primitif décrit par le professeur A. A. GUNTZ.

La dynamo D actionne par l'intermédiaire d'une courroie en cuir la poulie montée sur l'axe d'une petite poulie motrice. Cette dernière entraîne le plateau circulaire. Le pourtour de la petite poulie est garnie de caoutchouc et la surface du plateau est revêtue d'une feuille de toile sur laquelle on a placé un peu de résine. On obtient alors un entraînement bien régulier, sans heurts.

La vitesse de rotation de la dynamo est réglée grâce à un frein placé sur son axe et constitué simplement par un disque de caoutchouc, qui sous l'action de la force centrifuge se déforme et vient frotter plus ou moins énergiquement sur une barre de bois (fig. 5).

Sur le circuit d'alimentation électrique de la dynamo nous réalisons deux intensités grâce à deux dérivations. Nous obtenons ainsi deux vitesses de rotation: une pour les remontées rapides, et la mise en marche d'un essai; l'autre, beaucoup plus faible, constitue la vitesse de régime normal de l'appareil. On a placé une lampe fer-

hydrogène sur le circuit d'alimentation pour régulariser sa tension.

« La vitesse de régime est sensiblement de $1/2$ tour par seconde. »

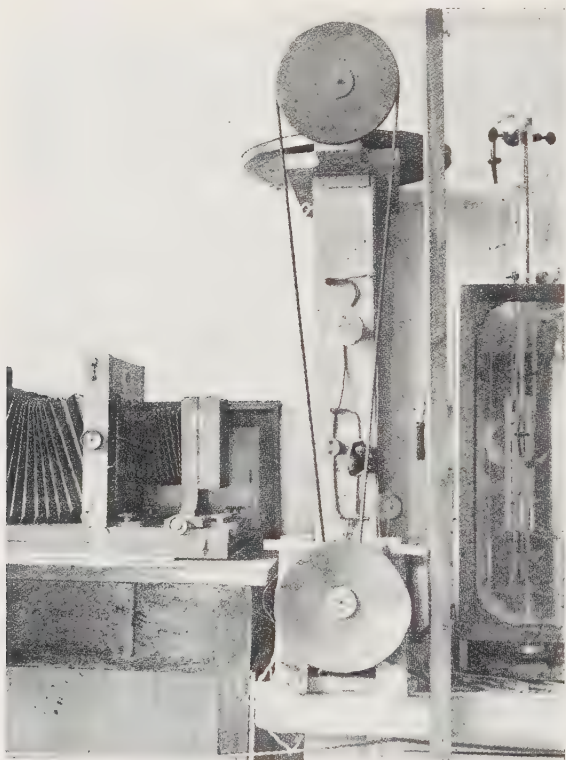


Fig. 5. — Photographie du dispositif de remontage du réservoir de mercure.

La dynamo est masquée par le disque de caoutchouc servant de frein.

Pour obtenir une bonne rotation, le disque P_3 (fig. 2) est fixé sur un écrou par l'intermédiaire de vis. Cet écrou tourne à frottement doux dans une bague fixe. Le grais-

sage automatique est assuré par de la vaseline logée dans deux rainures de l'écrou.

L'ensemble mécanique réalisé de la sorte a donné de bons résultats. Aucun ennui, ne s'est présenté au cours du fonctionnement quotidien du disque.

Notre four est constitué par un bloc cylindrique d'aluminium. Dans le centre du bloc, et suivant l'axe, un cylindre est évidé pour laisser la place au tube laboratoire. On a pratiqué une fenêtre rectangulaire dans l'épaisseur du bloc, pour permettre le passage de la lumière et l'irradiation de la nacelle-laboratoire placée dans le tube. Un thermomètre est logé, dans un évidement pratiqué à cet effet. Le courant électrique est distribué dans des spires de nichrome bobinées sur pyrex et qui sont logées dans le bloc de métal du four même. Le four est calorifugé par une enveloppe d'amiante et par une couche d'un ciment fait de talc et de silicate de soude.

L'échauffement du four en fonction de l'ampérage et du temps a donné les résultats suivants.

Temps en minutes	Ampères	
	^A 0,52	^A 0,70
0	18°C	18°C
2	20,5	24
10	40	46
20	56	68
30	70	85
40	80	100
50	90	115
60	98	128
120	122	176
180	132	204

Les courbes correspondantes nous donnent les températures atteintes à l'équilibre par le four

$$\text{avec } 0\text{,}52 = 141.3^{\circ} \text{ C.}$$

$$\text{avec } 0\text{,}70 = 229^{\circ} \text{ C.}$$

Nous en déduisons une série de valeurs interpolées linéairement pour les intensités comprises entre ces deux valeurs.

Intensité	Température d'équilibre du four
0\35	90°C
0.40	100°C
0.415	110°C
0,425	120°C
0.51	150°C
0.6	185°C
0.618	200°C

L'étude détaillée du comportement du four nous a montré que son isolement ne permet pas une stabilisation parfaite de la température. C'est entre 20° C. et surtout autour de 110 ° C. que nous réalisons, avec notre dispositif, l'équilibre de température dans les meilleures conditions. Ce sont alors ces considérations qui ont limité notre travail autour de ces températures de réaction.

Le dispositif utilisé pour le réglage de la température a été construit par nos soins. J'ai utilisé un régulateur de la forme suivante (fig. 6). Le réservoir R à paroi mince est logé dans une ouverture cylindrique pratiquée dans la masse du four. Le mercure, se dilatant, atteint l'électrode logée dans le compartiment B et établit le circuit électrique de l'inverseur monté sur le circuit d'alimentation du four. Un réservoir latéral C et un robinet à trois voies r permettent le réglage de l'appareil pour

une température convenablement choisie. On fait varier aisément la quantité de mercure contenue dans l'appareil au moyen du robinet. L'appareil a été construit en deux parties réunies par joint rodé plat, maintenu complètement étanche à l'aide de brides fortement serrées par des vis V.

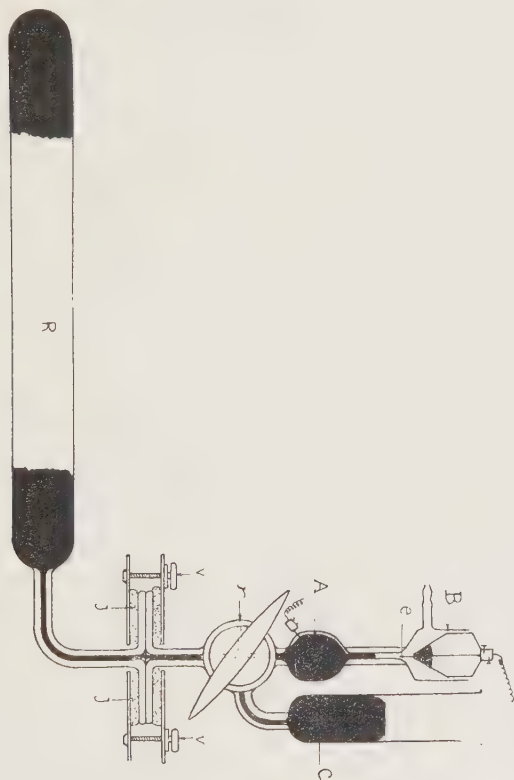


Fig. 6. — Régulateur.

L'expérience nous a montré que l'extrémité de l'électrode devait aboutir un peu au-dessus du plan de raccordement du tube étroit avec la base du réservoir B. De plus, entre A et B un tube capillaire ne convient pas.

Le tube pour l'ascension du mercure a un diamètre d'environ 3 millimètres. Ce régulateur nous a donné de bons résultats. Pendant six heures, durée d'une expérience, les températures d'équilibre du four comprises entre 30 et 90° C., restent constantes à $1/5$ de degré près en moyenne. A titre d'indication, nous avons noté, sur une durée moyenne de six heures, les variations de la température d'équilibre du four, régularisé par notre dispositif.

Température	Variation
30°	$1/5^{\circ}\text{C}$
60°	»
85°	»
110°	1°C au maximum
120°	3°C »
130°	3°C »

Ce qui nous montre pour des températures inférieures ou même égales à 100° C. - 110° C. une précision de réglage convenable: la plus sensible avec notre dispositif.

L'alimentation du four se fait par le circuit indiqué (fig. 7) où par le jeu des résistances R et r et de l'inverseur on assure une intensité i qui conduit à une température d'équilibre voisine de la température d'équilibre choisie. Si cette température est atteinte on règle le niveau de mercure dans le régulateur décrit, de façon à l'amener au contact de l'électrode e. Les électrodes du régulateur sont placées aux bornes d'un accumulateur, et en série avec eux sur ce circuit de courant continu l'enroulement de l'inverseur. Quand la température augmente, le contact e s'établit, l'inverseur fonctionne, et le circuit du four passe par la deuxième résistance r, placée de façon que l'intensité i soit un peu plus faible: si la température baisse, l'inverseur, à nouveau, redonne le courant i.

L'inverseur que nous avons fait construire, comporte simplement une ampoule à deux branches, vide d'air et

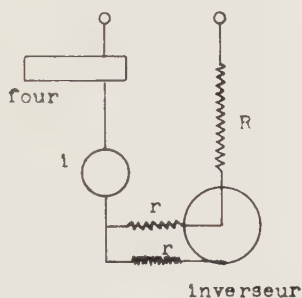


Fig. 7. — Alimentation du four.

contenant du mercure ⁽¹⁾. Les contacts C sont aux extrémités des branches. Quand le tube bascule le contact est rompu entre les deux branches.

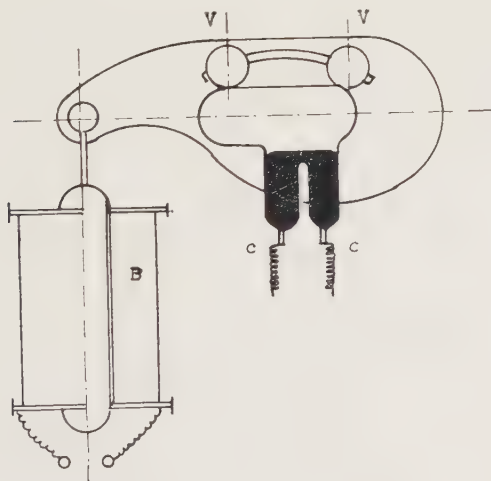


Fig. 8. — Inverseur.

(1) Ces tubes sont fabriqués par la Société S.R.P.I. Paris.

Ce tube à mercure est monté sur une pièce en laiton, qui peut tourner autour d'un axe horizontal. Elle est entraînée par un cylindre logé à l'intérieur d'une bobine B. Le cylindre est attiré, le système bascule, le contact C est rompu. Quand le courant cesse dans B, le système retourne, par son propre poids, à l'équilibre (fig. 8). Cet appareil est alimenté par un accumulateur de 6 volts.

Notre volumètre est un tube gradué. Il a été étalonné par pesées de mercure. Voici le résultat de son étalonnage.

Poids de mercure ajouté	Lecture du volumètre
	1,8
27,5067	2,7
16,9835	3,2
27,3725	4,15
70,5955	6,2
94,0844	9,2
90,6060	12,25
89,7820	15,10
103,4755	18,35
98,7715	21,40
105,2605	24,70
99,3570	27,8
101,5330	31
122,9930	34,9
119,4930	38,6
124,1050	42,5
108,7140	45,9
116,3335	49,5

De ces mesures on peut déduire la valeur moyenne d'une division.

Divisions du volumètre	Poids de mercure	Divisions	Poids de mercure
9	27,5065	33	105,2605
5	16,9835	31	99,3570
9,5	27,3725	32	101,5330
20,5	70,5955	39	122,9930
30	94,0844	37	119,4930
30,5	98,6060	39	124,1050
28,5	89,7820	34	108,7140
32,5	103,4755	36	116,3355
30,5	98,7715		

Une division du tube volumètre est donc égale, en moyenne à 0 cc. 237.

Sur nos photographies, la division du volumètre apparaît fort nettement. A l'œil, on apprécie, la demi-division. A la loupe, on lit avec du soin le $\frac{1}{3}$ de la division. On obtiendra donc facilement $\frac{0,^{cc} 237}{2}$ c'est-à-dire 0,1185 ou sensiblement 0 cc. 12.

Pour des variations de volume courantes dans nos essais et qui sont sensiblement de l'ordre de 50 cc. nous aurons une précision de $\frac{1}{500}$.

Le procédé de la photographie des divisions du volumètre nous donnera la précision de $\frac{1}{500}$ pour les mesures de volumes.

Pour photographier le niveau m n du mercure dans le volumètre, nous éclairons ce dernier par une lampe longue de vitrine fixée dans une monture coulissant sur

deux tringles. Pour éviter l'échauffement, nous plaçons entre le volumètre et la lampe un gros tube de verre de 6 cm. de diamètre rempli de la solution suivante :

Alun : 4 %,
SO⁴Cu concentré,
SO⁴H² : traces.

Ce tube est enveloppé de papier huilé de temps à autre. On ajoute à la surface de la solution de l'huile de vaseline pour éviter l'évaporation.

Il convenait de faire tourner alternativement et à la commande du relais la dynamo dans les deux sens: l'un pour la montée du réservoir d'alimentation en mercure, l'autre pour sa descente. Quand la pression est rétablie dans le volumètre et égale à celle du réservoir régulateur d'hydrogène, il fallait arrêter la dynamo: supprimer le courant.

J'ai imaginé et fait construire le dispositif mécanique suivant qui a donné entière satisfaction. Pendant un fonctionnement ininterrompu de quatre années, il n'a pas demandé un seul examen (fig. 9).

L'organe essentiel est un interrupteur à mercure dans le vide I. Nous avons monté deux de ces interrupteurs à trois tiges au centre d'une roue. L'axe de rotation a été tourné soigneusement, et le dispositif peut basculer autour de deux points, matérialisés par deux cônes qui s'engagent dans des alvéoles. On peut régler le frottement de ces cônes et par suite la mobilité et la sensibilité de l'appareil.

Des bobines B, placées sur la roue et symétriques, sont alimentées par le courant d'une batterie d'accumulateurs de 12 volts et font basculer dans un sens ou dans l'autre la roue, avec le sens du courant qui alimente les bobines B.

Le courant du secteur 110 volts pénètre par les bornes E. Quand l'interrupteur est horizontal, aucun courant ne sort par les bornes a et b. Quand la roue tourne, le courant passe dans le système et sort par a et b.

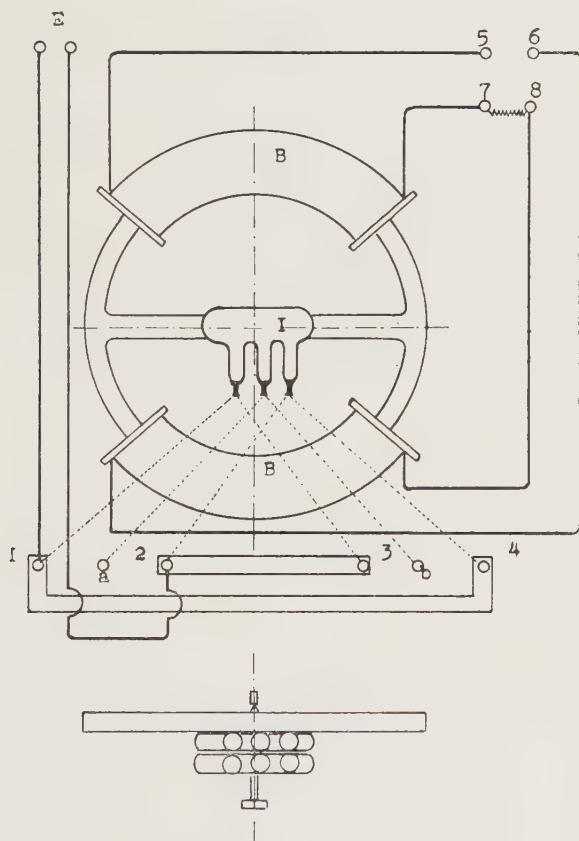


Fig. 9. — Inverseur.

Le dessin montre que le courant passe dans deux directions possibles, variant avec les positions de la roue. La dynamo peut donc tourner dans les deux sens.

Quand la roue bascule à gauche, les deux interrupteurs à mercure mettent en communication, les bornes 1 et a d'une part, 3 et b d'autre part. Quand, l'ensemble bascule à droite ce sont les bornes a et 2, et b et 4 qui sont alors mis en contact.

L'inverseur est isolé sur plaque de marbre.

La manœuvre de la roue de l'inverseur est assurée par le dispositif suivant. On relie sur le circuit d'un accumulateur d'environ 12 volts, la borne 1 inférieure du régulateur R à la borne 7 du relais inverseur. La borne 2 est reliée à la borne 5, et la borne 3 à la borne 6, comme l'indique la figure 10. On place en dérivation sur les étincelles de ruptures aux contacts 2 et 3, des condensateurs de $1\ \mu\text{f.}$ isolés à 750 volts.

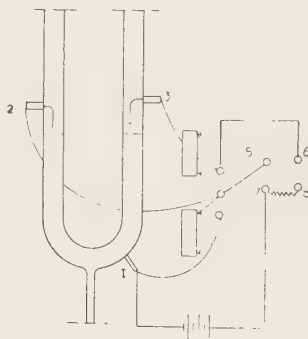


Fig. 10. — Dispositif de réglage de la pression.

Quand le contact du mercure se fait à la borne 2, le courant de l'accumulateur passant par la (borne) 5, actionne la bobine B, supérieure. L'inverseur bascule à gauche. Le montage de la dynamo correspond dans cette position à un sens de rotation qui actionne sa descente.

Quand le contact dans le régulateur a lieu avec la borne 3, c'est la bobine B inférieure du relais qui est

alimentée: le système oscille à droite. La rotation de la dynamo correspond alors à la montée du réservoir.

Les tubes verticaux du régulateur R ont sensiblement 10 mm. de diamètre. Le décalage de 1 mm. entre les niveaux respectifs des 2 et 3, conduit à un volume de 0^{cc},07. La pression restant constante l'appareil déclanchera l'inverseur pour une variation de volume de 0^{cc},07.

Production et purification de l'hydrogène

Nous avons ajouté à notre dispositif un appareil producteur d'hydrogène sur le modèle décrit par OSTWALD ⁽¹⁾. On attaque du zinc (grenaille) par une solution au 1/5 d'acide chlorhydrique pur auquel on ajoute une trace de sulfate de cuivre. Le cycle de purification de gaz obtenu comprend :

1° Un laveur L contenant une lessive de soude concentrée, décarbonatée, où sont retenus l'anhydride sulfureux, l'hydrogène sulfuré, ainsi que les vapeurs d'acide chlorhydrique entraîné.

2° Un tube en u (u 1), avec de la ponce au sulfate de cuivre qui retient une mince enveloppe d'oxyde cuivrique.

3° Un deuxième tube (u 2) contient de la ponce imbibée par du sulfate d'argent qui retient l'hydrogène arsénié phosphoré et antimonié.

4° Le gaz passe alors sur une spirale de nichrome portée au rouge. La spirale est dans un tube de quartz T isolé par une enveloppe d'amiante.

(1) OSTWALD. — *Z. anal. ch.*, 31, 183, 1892.

LIONET. — *C. R.*, 89, 440, 1879.

DUMAS. — *Ann. ch. ch.* (3), 8, 189, 1843.

EINAR BILLMANN et A. LANGSTETH JENSEN. — *Bull. Soc. ch.*, 147, 1927.

Ce procédé utilisé pour la préparation de l'hydrogène pur par BILLMANN, produit un peu d'hydrogène actif.

5° On dessèche complètement le gaz par passages successifs dans un laveur à boules B à acide sulfurique; puis dans un tube u_3 , renfermant de l'anhydride phosphorique distillé (fig. 11).

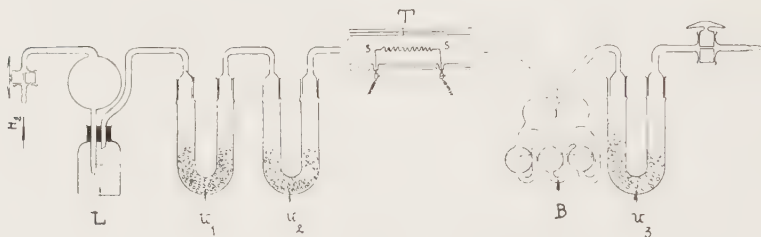


Fig. 11. — Purification de l'hydrogène.

Mise en marche de l'appareil

Le produit solide est pesé, puis placé dans une petite nacelle de porcelaine. On introduit la nacelle dans le tube laboratoire placé dans le four. Ce tube, fabriqué spécialement pour nos essais, est en verre Pyrex. La fermeture est assurée par un bouchon de pyrex B, qui s'adapte sur rodage extérieur de l'extrémité du tube. Cette disposition permet une manipulation aisée de l'extrémité B du tube, située hors du four (fig. 12).

La nacelle qui contient le produit en expérience est placée au fond du tube laboratoire; on introduit à la suite une seconde nacelle, identique, mais contenant de la baryte anhydre concassée en fragments assez petits pour adsorber l'eau formée. On introduit finalement un fragment cylindrique de verre ayant les dimensions intérieures du tube laboratoire. Ceci a pour but de maintenir une zone de transition entre la température intérieure du four et la température ambiante. On bouche. Les ro-

binets de communication avec le dispositif d'une part et avec l'appareil générateur d'hydrogène d'autre part étant fermés on met le tube en communication avec la pompe à vide. Puis on fait le vide dans l'appareil aussi soigneusement que possible: la pompe à huile et la pompe à diffusion de mercure, montées en série sur le dispositif de vide, assurent un vide poussé. On ferme ensuite le robinet qui isole le tube laboratoire.

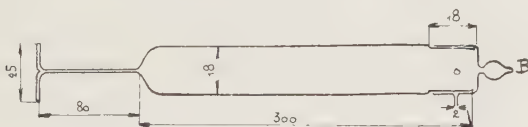


Fig. 12. — Schema du tube laboratoire.
Les cotes indiquées sont en millimètres.

On fait ensuite le vide dans l'appareil. On laisse monter le mercure jusqu'à la division O, puis on ferme a. On pousse alors le vide aussi loin que possible. On laisse la pompe en marche un moment; puis on ouvre légèrement le robinet d'admission d'hydrogène purifié. On laisse pénétrer un peu de gaz dans l'appareil; on vide à nouveau complètement. On répète deux ou trois fois cette manœuvre, et on fait finalement le vide. L'hydrogène pénètre alors dans l'appareil. Le dispositif de remontage fonctionne sous la pression du gaz que l'on introduit. Automatiquement, avec notre dispositif le niveau mn du mercure se règle de façon à ce que la pression d'hydrogène fasse équilibre à celle du réservoir E, préalablement rempli.

On introduit, quand la température du four a la valeur d'équilibre voulue, de l'hydrogène dans le tube laboratoire, en ouvrant brusquement le robinet du tube laboratoire. Puis on met le laboratoire en communication avec l'appareil enregistreur.

Instantanément notre dispositif fonctionne et le niveau m n s'établit de façon à avoir l'équilibre de pression avec le réservoir E. Enfin, on enregistre le niveau photographiquement dès cet instant.

Le remplissage du réservoir E se fait de la façon suivante :

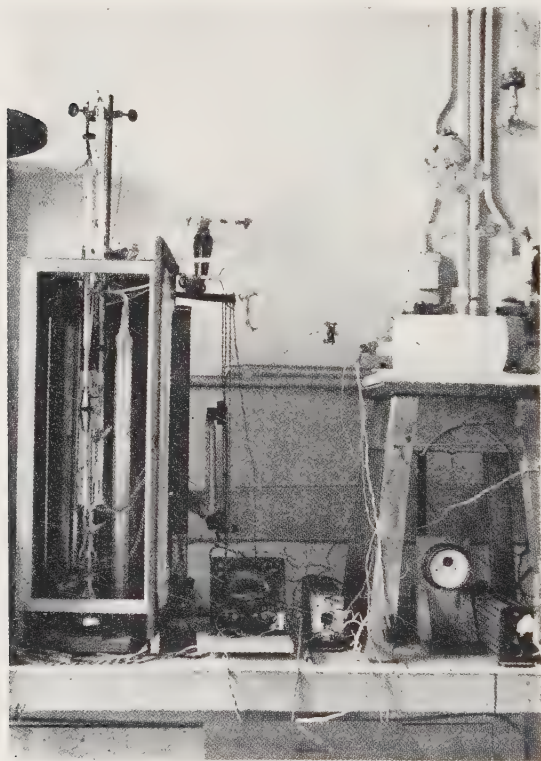


Fig. 13. — Volumètre, inverseur et four.

On ferme r , c , les robinets de communication avec le laboratoire et l'hydrogène, et avec le manomètre. On fait le vide dans l'appareil en ayant soin au préalable d'ouvrir le robinet d et de laisser descendre le mercure de

façon à faire communiquer E avec le reste de l'appareil puis on referme d. On pousse le vide dans tout l'appareil, et dans le réservoir E. Puis on introduit de l'hydrogène, que l'on extrait à nouveau. Quand on a le vide convenable, on fait pénétrer l'hydrogène dans l'appareil. On adapte alors au tube de la fiole F, un caoutchouc en communication avec une bombe d'oxygène. Puis on exerce une pression par cet orifice et on ouvre d. Le mercure remonte, et enferme de l'hydrogène dans le tube E; on ferme d, quand le niveau du mercure dans

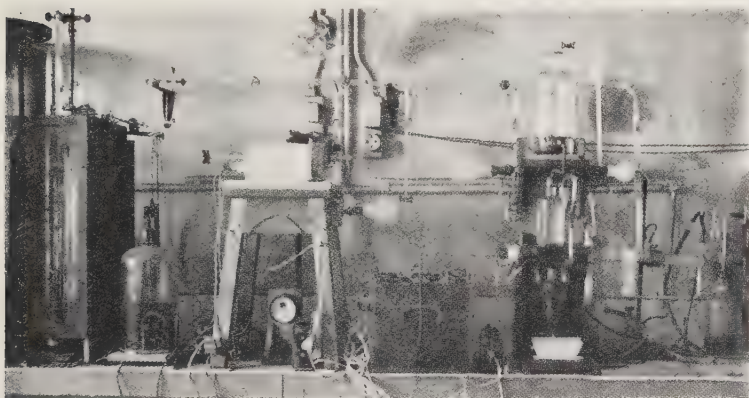


Fig. 14. — Ensemble des dispositifs de vide

le tube R, affleure aux contacts électriques. On peut ainsi avoir des pressions d'hydrogène différentes dans l'appareil. On peut aussi, avoir juste assez de mercure dans R pour assurer le décalage du relais.

Cette opération a demandé quelques essais. Mais elle réussit généralement bien, et permet d'avoir des sensibilités convenables, pour le déclenchement du relais quand la température de R, qui est la température du moment, passe des grandes, aux petites valeurs, de celles de l'été à celles de l'hiver.

DEUXIEME PARTIE

RÉDUCTION DES OXYDES DE CUIVRE
DE PLOMB, ET D'ARGENT*Oxyde de Cuivre*

La réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène est signalée vers 155° C., par divers auteurs⁽¹⁾. Le mécanisme de la réduction a reçu une explication délicate, par PEASE et TAYLOR. Ces auteurs ont trouvé que la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène se fait en pratique et uniquement sur la couche interfaciale entre le cuivre et l'oxyde cuivreux. De plus, la période très longue de mise en train de la réaction est due à l'absence de métal qui catalyse la réaction de réduction. La température de réduction commençante de l'oxyde de cuivre est, d'après JOHN, de 140°.

Nos expériences sont effectuées avec de l'oxyde CuO, obtenu par précipitation de l'hydrate. Le produit est préparé, et conservé dans l'obscurité.

Analyse du cuivre dans l'oxyde de cuivre préparé par voie humide.

Poids de substance	Cu	Calcul pour CuO
0,325	0,392	0,406
0,431	0,541	0,539
0,724	0,897	0,906

Le dosage du cuivre indique bien l'oxyde CuO.

(1) J. S. LEWIS. — *Chemical Society*, pp. 820-826, 3, 1932.

TAMMANN, MARAIS. — *Anorg. ch.*, 135 (1924), 1927.

WRIGHT, LUFF. — *Chem. Soc.*, 33 (1878), 1.

N. PEASE and HUGH SCOTT TAYLOR. — *Amer. Chemical Society*, 43, 2, 1921, p. 2179.

LANGMUIR. — *Trans. Far. Soc.*, t. 17, p. 607, 1922.

JL st. JOHN. — *Chemistry*, t. 33, p. 1432, 1929.

I

On met en expérience 0 gr. 1630 d'oxyde de cuivre sec. La température du four est à 150° C.; la pression de réglage de l'hydrogène 789 mm. 6; la température du volumètre est de 19° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume en cc/10	log. t	log. v	Log. masse d'hydrog. m réduisant 1 gr d'oxyde	m (10 ⁻³ grs.)
0	0				
2	0	0,301			
10	4,4	1,000	0,647	3,289	1,94
20	8,8	301	948	3,590	3,89
27	13,3	431	1,124	3,766	5,84
31	17,7	491	249	3,891	7,79
38	22,2	579	346	3,988	9,74
43	26,6	633	425	2,067	11,69
50	35,5	698	550	2,192	15,58
54	39,9	732	601	2,243	17,53
57	44,4	755	647	2,289	19,48
70	66,6	845	823	2,465	29,23
79	88,8	897	948	2,590	38,96
90	115,5	954	2,062	2,704	50,64
98	133,3	991	424		
109	155,5	2,037	191	2,833	68,18

Planche I, figure (a).

La réaction très lente au début présente un phénomène d'induction marqué. Cependant, il n'y a pas de palier horizontal. Dès le début la réaction commence faiblement. Elle prend une valeur intéressante environ 750 secondes après la mise en marche.

L'équation théorique exige, pour la réduction du poids d'oxyde de cuivre mis en expérience, un volume d'hydrogène qui a 0° et 760 mm. sera égal à :

$$\frac{22.400}{79} \cdot 0,1600$$

et, ce volume lu, dans le volumètre, où les conditions sont 19° C. et 78 cm. 96 devient :

$$\frac{22.400}{79} \times 0,16 \times \frac{76 \times 292}{273 \times 70,96} = 43^{\text{cc}}.45$$

La réaction très lente à se terminer, donne un volume final, lu sur le volumètre de 43^{cc},46 environ, ce qui conduit à une adsorption de l'hydrogène sur le cuivre formé très faible; de l'ordre, pour cette expérience de 2/100 = 0,02; ce qui à 0° et 760 mm., donne un volume de 0^{cc}.018. Cela permet de calculer le volume à 0° et 760 mm. d'hydrogène adsorbé par 100 grs de Cu. provenant de la réduction de l'oxyde de cuivre à 150° C.

On trouve:

$$\frac{0.018.79}{63.16} \cdot 100 = 14^{\text{cc}}.2 \quad (1)$$

On applique la formule approximative à cette courbe de réduction. Le calcul indique alors, pour les valeurs du temps comprises dans l'intervalle de 0 à 7.500 secondes.

$$v = \frac{134}{2.56} e^{-\frac{1.8}{t}} \sqrt{1 - 0,026 \frac{1}{t}}$$

La concordance, entre la courbe des valeurs déduites de cette expression et la courbe expérimentale est con-

(1) Ce résultat est à comparer avec celui obtenu par TAYLOR et DEW. Ces expérimentateurs ont trouvé, pour la réduction à 150° C., de l'oxyde de cuivre, que 100 gr. de Cu adsorbent 15^{cc}, 5 d'hydrogène à 0° et 760 mm.

venable, dans les limites de nos conventions, pour le calcul théorique.

t	v (calcul)	v (expérience)
150 secs.	0	0
3.750 »	3,389	3,60
7500 »	13,431	13,50

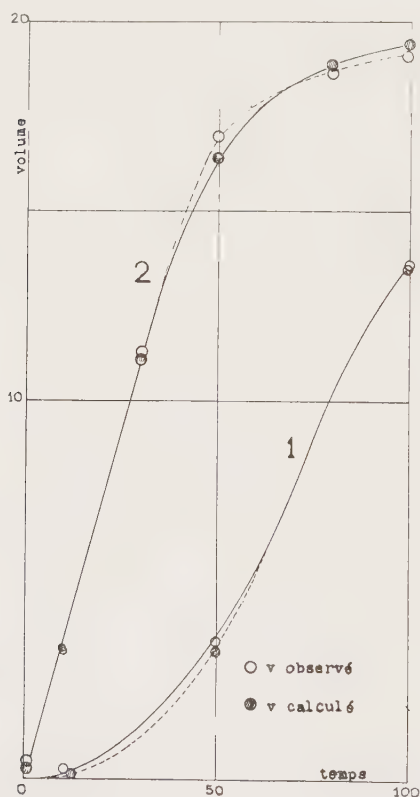


Fig. 15. — 1. Comparaison de la courbe théorique avec la courbe expérimentale dans la réduction de l'oxyde de cuivre à 150° C.

2. Comparaison de la courbe théorique avec la courbe expérimentale dans la réduction de l'oxyde de cuivre à 182° C.

II

On met en expérience 0 gr. 2885 d'oxyde de cuivre. La température du four est réglée à 182° C.; la pression d'équilibre dans l'appareil est 787 mm. 7. La température ambiante de 19° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volumes en cc/10	log. t	log. v	Log. m masse d'hydr. réduisant 1 gr. d'oxyde	m (10 ⁻³ grs.)
0	0				
20	89	1,301	1,949	2,343	2,20
30	139,5	477	2,144	2,538	3,45
40	198,5	602	297	2,291	4,91
50	233,0	698	367	761	5,77
60	317	778	501	895	7,85
70	343	845	535	929	8,49
80	378	903	577	971	9,36
90	401,5	954	603	997	9,94
100	418,	2,000	621	1,015	10,35

La réaction part immédiatement. On n'observe pas de palier de début.

Dans les conditions de l'expérience, si la réaction se passait sans adsorption, pour réduire complètement 0 gr. 2885 d'oxyde CuO, il faut un volume d'hydrogène égal, dans les conditions de lectures du volumètre, à : 84^{cc},3.

L'adsorption est très faible, quand la réaction est terminée; du même ordre de grandeur que précédemment.

L'accroissement de température augmente considérablement la vitesse au départ de la réaction: la vitesse au début est sensiblement multipliée par 4 pour une augmentation de 30° C. environ.

Une expression approchée, pour les valeurs du temps, voisines de l'origine, sera

$$v = 46 e^{-\frac{25}{t}} \left(1 - \frac{1}{t}\right)$$

La concordance est bonne, dans l'intervalle (0.7500 secondes).

t	v (calculé)	v (expérience)
10	3,394	3,41
50	26,6	26,2
100	42,5	42,3

III

On met en expérience 0 gr. 1680 d'oxyde de cuivre sec, la température de la réduction est stabilisée à 182° C; la pression d'hydrogène dans l'appareil est de 789 mm. 1. La température ambiante est à 19° C.

Temps t = 75 sec.	Volume en cc/10	log. t	log. v	log m	m (10 ⁻³ grs)
0	0				
1	4,4	0,000	0,647	3,276	1,89
2	8,8	0,301	0,948	3,577	3,78
3	13,3	477	1,124	3,753	5,67
5	24,4	698	387	2,016	10,38
8	39,9	903	601	2,230	17,02
9	44,4	954	647	2,276	18,91
10	51,	1,000	707	2,336	21,70
14	71,1	146	851	2,480	30,25
15	75,5	176	878	2,507	32,14
25	119,9	397	2,079	2,708	51,05
26	124,4	414	904	2,723	52,92

Temps 1 = 75 sec.	VOLUME en cc/10	log. t	log. v	log. m	m (10 ⁻³ grs)
30	137,7	477	139	2,768	58,62
33	146,6	518	166	2,794	62,36
35	151,	544	179	2,808	64,28
40	159,9	602	204	2,832	68,07
44	164,4	1,643	2.215	2,844	69,94
48	168 8	681	227	2,856	71,81
53	173,3	724	238	2,867	73,73
62	177,7	792	249	2,878	75,60
74	182,1	869	260	2,889	77,51
90	186,6	954	270	2,899	79,38
115	191.0	2,060	281	2,910	81,30
140	195,5	146	291	2,919	83,17

Planche I. — Figure (b)

On opère dans des conditions voisines de celles de l'expérience précédente (fig. a). La masse d'oxyde à réduire est la même sensiblement. Les conditions de pression sont les mêmes, seule la température est différente. Pour 32° C. de plus, l'allure de la courbe change beaucoup. La vitesse de réaction au début est notablement augmentée.

Le calcul théorique approché conduit à une expression que nous pouvons écrire :

$$v = 20 \cdot e^{-\frac{0,046}{t}} \left(1 - \frac{1}{150} \cdot \frac{1}{t} \right)$$

v est exprimé en cc. et t en secondes. Comme précédemment, l'approximation est satisfaisante.

t	v (calculé)	v (expérience)
75 sec.	0,301	0,44
3750 »	16,475	16,89
7000 »	19.423	19,00

Fig. 15 (courbe 2)

L'adsorption à cette température est beaucoup plus faible elle tombe à $3^{\text{cc}},7$ pour 100 grs de cuivre actif, obtenu par réduction à 200° , comme l'indique PEASE (1).

Si nous examinons les courbes logarithmiques, nous voyons que la courbe qui correspond à la réduction à la température de 182° C. est une droite à l'origine, droite CD depuis C (0,30 - 0,94) jusqu'à D (0,90 - 1,60).



Fig. 16. — Courbes logarithmiques.

Ao A B — réduction à 150° C.

Au contraire pour une température de 150° C., la courbe a l'allure A_0AB ; la partie rectiligne allant sensiblement de A (1,63 - 1,42) à B (2,03 - 2,19). Au préalable,

(1) PEASE. — *Am. Chem. Soc.*, t. 45, p. 1196, 1923.

la partie origine $A_0 A$, depuis A_0 (1 - 0,63) est une courbe. On peut expliquer ceci à l'aide de l'hypothèse formulée dans la note additionnelle sur le calcul théorique. Cela indiquerait au début la formation d'un composé intermédiaire, $(Cu^2O)?$ qui se forme et se réduit à température assez basse, puisqu'à $180^\circ C.$ il n'existe pas.

IV

Oxyde de Plomb

0 gr. 3410 d'oxyde de plomb sont réduits à $240^\circ C.$ La pression d'hydrogène est de 771 mm. 5; la température du volumètre est à $16^\circ C.$

Temps 1=73 sec.	Volumes en $cc/_{10}$	log. t	log. v
0	0		
1	6,6	0,000	0,823
2	13,3	301	1,124
3	17,7	477	249
4	24,4	602	387
5	27,1	698	432
6	35,5	778	1,550
7	39,9	845	601
8	44,4	903	647
10	55,5	1,000	744
13	66,6	113	823
20	84,4	301	926
22	88,8	342	948
26	97,7	414	990
30	102,2	477	2,009
40	115,5	602	062
50	128,8	1,698	2,109
55	133,3	740	124
65	144,4	812	159
70	149,2	845	173
80	159,9	903	203
90	168,8	954	227
100	177,7	2,000	249
150	217,7	176	339
200	244,4	301	388
250	275,5	397	440

Planche I. - Fig. (c)

La courbe étudiée graphiquement, conduit à un volume d'hydrogène de 54 cc. dans les conditions de l'expérience. La réduction théorique exige $52^{\circ},9$; ce qui réalise une adsorption de $1^{\circ},1$. On déduit alors à 240° C., que le plomb obtenu par réduction adsorbe l'hydrogène, et 100 grs de plomb retiennent 14° d'hydrogène mesurés à 0° C. et 76 cm.

A la température de l'expérience, la réaction débute très rapidement. Comme de plus, il n'y a pas de palier sur la courbe totale, on peut en déduire qu'aucun produit intermédiaire, susceptible d'être ultérieurement réduit par l'hydrogène, n'a pris naissance.

Nous avons pu également avec notre appareil avoir la température de réaction commençante. Nous avons trouvé dans nos conditions de pression 181° C., température inférieure de 4° C. à celle indiquée par J. L. St. JOHN⁽¹⁾. Nous avons fait la réduction au-dessus de 235° C. pour aller de suite au plomb, comme le signale GLASER.

Notre expérience confirme bien les travaux antérieurs sur la question.

Au cours des expériences de réduction effectuées, soit sur l'oxyde de cuivre, soit sur l'oxyde de plomb, il nous a semblé que, dans certains cas, il y avait perte de métal. Le cuivre paraît être entraîné hors de la nacelle où s'effectue la réaction, sous forme d'hydrure.

Nous avons refait les expériences et dans la note ajoutée à ce travail nous exposons nos résultats et nos conceptions à ce sujet.

(1) St JOHN. — *Chemistry*, t. 48, p. 347.

GLASER. — *Anorg. ch.*, 36 (1903).

E. MICHCHERLICH. — *Pogg. Ann.*, 4p (1840), p. 403.

W. MÜLLER. — *Pogg. Ann.*, 136 (1869), 61.

WRIGHT, LUFF. — *Ber.*, 11 (1878), 2143.

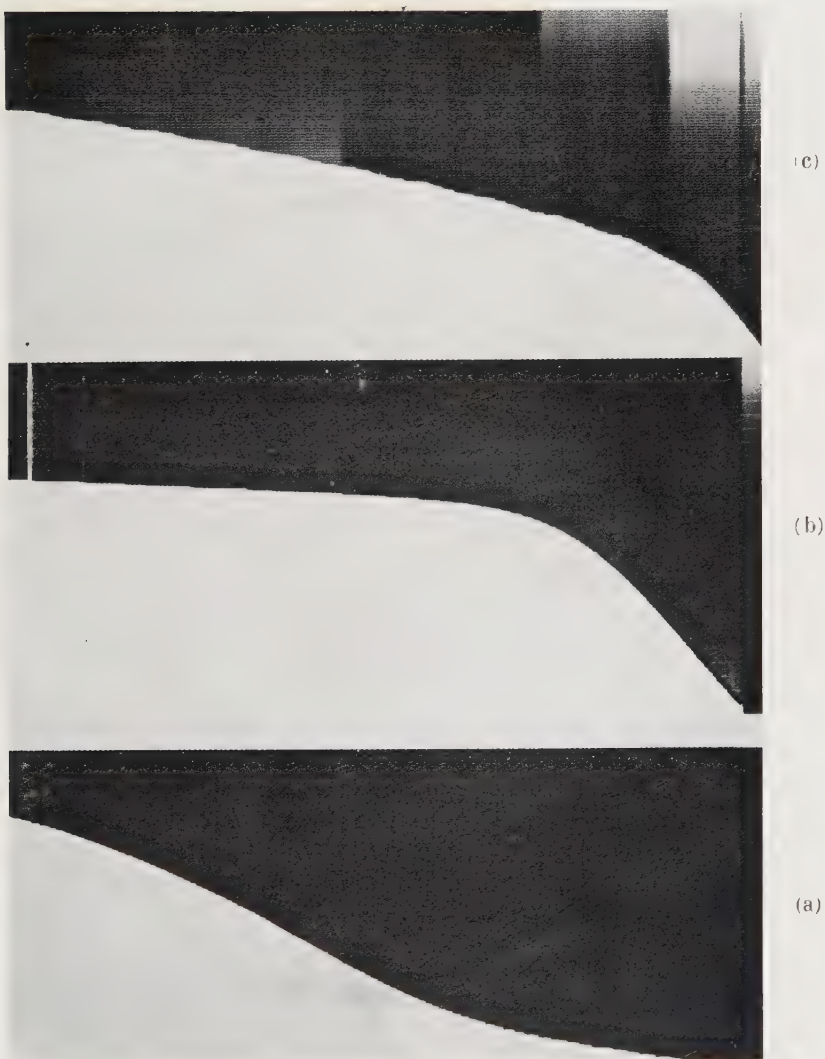


PLANCHE I

Figure (a). — Réduction de l'oxyde de cuivre sec, à 150°C .

Figure (b). — Réduction de l'oxyde de cuivre sec à 182°C .

Figure (c). — Réduction de l'oxyde de plomb à 240°C .

Oxyde d'Argent

La littérature signale un certain nombre de mémoires qui traitent de la réduction de l'oxyde d'argent par l'hydrogène. WOHLER ⁽¹⁾ indique la réduction à 100° C., et COLSON admet une réduction très lente en présence d'eau, même à 0° C. Il est déjà mentionné dans les travaux de GLASER, que l'oxyde serait réduit d'une façon appréciable vers 34° C.

Nos expériences successives ont été faites à des températures variables, ne dépassant pas toutefois 200° C., qui est une « température d'équilibre pour la dissociation de l'oxyde d'argent » d'après A. F. BENTON. Nous avons opéré avec des produits fraîchement préparés et avec de l'oxyde d'argent vieux de quelques années.

L'oxyde d'argent mis en expérience a été, dans tous les cas, préparé dans l'obscurité. La chambre noire, où l'on effectuait les manipulations était éclairée par une source lumineuse filtrée sur écran jaune et écran rouge.

On traite une solution de nitrate d'argent, recristallisé dans de l'eau bidistillée par une solution de potasse pure. Le précipité obtenu, avec des liqueurs tièdes, est filtré, essoré, séché à 80-140° pendant plusieurs jours. La poudre est placée dans des flacons noirs, conservés dans une cloche à paroi noircie. On utilise la soude fondue en plaques comme desséchant.

Le produit sec est tamisé entre deux mailles consécutives de toile de soie, de façon à avoir des grains de

(1) WOHLER. — *Liebigs Ann.*, 30, 4, 1839.

COLSON. — *C. R.*, 127, 961, 1898.

C. R. 130, 1900.

FRENGEL, FRITZ, V. MEYER. — *Ber.*, 30, 2515, 1897.

GLASER. — *Anorg. Ch.*, 36, 1, 1903.

DEJUST. — *C. R.*, 140, 1250, 1905.

A. F. BENTON, LEWMAND, C. D. ROMKES. — *Of Am. ch. soc.*, t. 54, 2187, 1932.

grosseur moyenne à peu près constante. Nous avons fait la plupart de nos expériences avec les grains qui passent entre les mailles 80 et 120.

V

On met 0 gr. 3685 d'oxyde d'argent vieux de quelques années en expérience. Température du four 100° C.; pression de réglage 769 mm.. Température ambiante et du volumètre 15° C.

Temps t = 75 sec.	Volume en cc. ₁₀	log. t	log. v	log. m	m (10 ⁻³ grs.)
0	0				
1	0				
6	4,4	0,778	0,647	4,937	8,665
8	8,8	903	948	3,239	17,3
11	17,7	1,041	1,249	3,540	34,73
12	22,2	079	346	637	43,43
13	31,10	113	492	783	60,8
15	48,8	176	652	843	69,67
16	57,7	204	761	2,052	112,9
17	66,6	230	823	2,114	130,2
19	88,8	278	948	239	173,5
20	102,2	301	2,009	300	199,5
21	115,5	322	062	353	225,7
22	124,4	342	094	385	243,1
24	142,2	380	152	443	277,9
27	168,8	431	227	518	329,8
28	177,7	1,447	2,249	2,540	347,2
36	213,3	556	328	619	416,8
40	222,2	602	346	637	434,2
42	226,6	623	355	646	442,8
45	231,0	653	363	654	451,6
77	253,5	886	403	694	495,0

La réaction présente une période d'induction au départ, qui est assez longue et à laquelle, sur la courbe correspond un palier nettement visible.

La rectification du début de cette courbe conduit aux valeurs suivantes :

$\frac{t}{v^{ec}_{t_0}}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	0	0	0,2	0,8	1,6	2,8	4,4	6	8,8	10,4	13,2	17,5	22,2	31	40	49

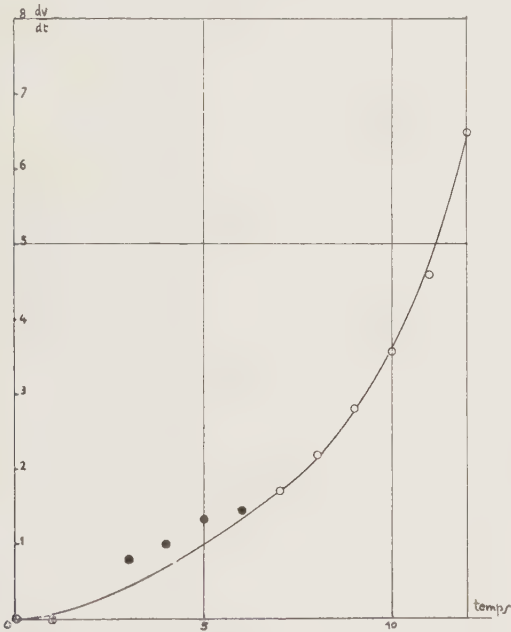


Fig. 17. — Courbe de la vitesse de réduction de l'oxyde d'argent à 100° C.

t	dv	$\frac{dv}{dt}$
0	0	0
1	0	0
3	4	0,8

<u>t</u>	<u>dv</u>	<u>$\frac{dv}{dt}$</u>
4	5	1
5	6,6	1,32
6	7,2	1,45
7	8,6	1,72
8	10,8	2,18
9	14,1	2,82
10	17,8	3,56
11	23,1	4,62
12	32,3	6,46
13	43,2	8,64

(Fig. 17)

Le début de la réaction coïncide aussi exactement que possible et dans les limites d'erreurs de calcul avec l'expression :

$$V = 73,6 \cdot e^{-\frac{16}{t}} \sqrt{1 - \frac{2}{t}}$$

Voici les valeurs de la vitesse :

	<u>t = 4</u>	<u>t = 9</u>	<u>t = 10</u>
$\frac{dv}{dt}$ (calculé)	0,98	3,0	3,2
$\frac{dv}{dt}$ (calculé)	1,00	2,8	3,5

VI

0 gr. 374 d'oxyde d'argent vieux de quelques années conservé à l'obscurité sont mis en expérience. La pression dans l'appareil est de 765 mm. 5. La réaction a lieu à 107° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volumes en cc/10	log. t	log. v	log. m	m (10 ⁻¹ grs.)
0	0				
2	0	0,301			
4	2,2	602	0,346	4,633	4,298
6	6,6	778	823	3,110	12,89
8	15	903	1,176	3,462	29,1
10	39,9	1,000	601	888	77,3
12	73,3	079	865	2,151	141,7
14	102,2	146	2,009	275	197,6
16	124,4	204	094	381	240,6
18	137,7	255	139	426	266,5
20	146,6	301	166	452	283,5
22	155,5	342	191	478	300,7
24	162,1	380	209	496	313,3
26	166,6	414	221	508	322,2
28	168,8	447	227	513	326,5
30	171,0	477	233	519	330,7
32	173,3	1,505	2,238	525	335,2
34	175,5	531	244	530	339,4
36	177,7	556	249	536	343,7
38	»	579	»	»	»
40	»	602	»	»	»
150	191,0	2,176	281	567	369,6
200	195,5	301	291	577	378,1
250	»	397	»	»	»

Planche II. - Fig. (a).

La réaction présente un phénomène d'induction important au départ. Le volume ne varie pas pendant plus de

cinq minutes. Puis brusquement la réaction se déclenche.

L'étude de la courbe permet de construire, pour les petites valeurs de t , une courbe **D** qui, rectifiée, permet de calculer $\frac{dv}{dt}$. Le tableau ci-dessous donne tous les résultats :

t	dv	$\frac{dv}{dt}$
0	0	0
1	0,2	0,2
2	0,6	0,32
3	1,2	0,88
4	2,2	1,32
5	4	2
6	6,5	2,76
6	10	4
8	15	6,64
9	25	1,96
10	40	

En comparant les courbes représentant les vitesses de début de réaction, dans les deux expériences, nous constatons l'augmentation rapide de vitesse, produite par un accroissement faible de la température de réaction. Le phénomène n'est pas instantané. Le gaz s'accumule à la surface du solide avant de déclencher la réaction d'une façon notable. Ce que nous voyons sur les courbes de vitesse. Une partie commune **A B**, met en évidence ce phénomène. On voit sur ces graphiques, les deux courbes occuper une région assez resserrée de 0 à 90 sec. pour le temps. C'est donc sensiblement la durée du palier. Le phénomène d'induction de la réduction de l'oxyde d'argent vieux, par l'hydrogène, aux environs de 100° C.

et à la pression normale (sensiblement), a une durée de 90 secondes, en moyenne.

La réaction ne s'amorce pas rapidement, et présente une induction, parce que l'incrément critique q , de la

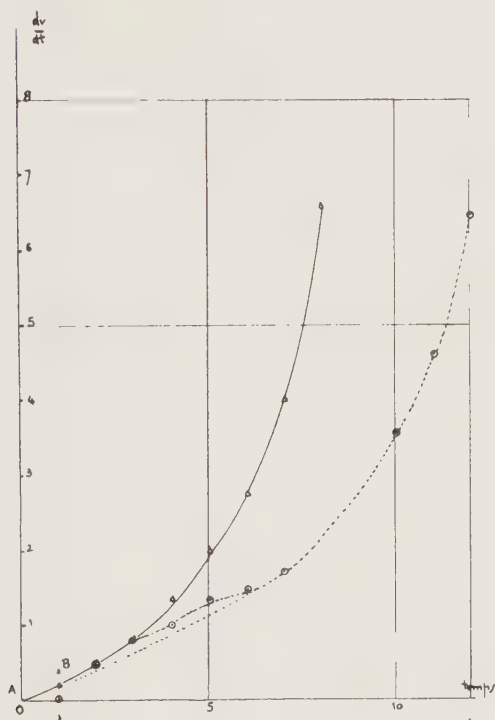


Fig. 18. — Comparaison des vitesses de réduction de l'oxyde d'argent vieux.

o — à 100° C.

Δ — à 107° C.

formule, possède une grande valeur. Le calcul peut se conduire, au début de la réaction pour les faibles valeurs de t . En appliquant le résultat théorique calculé,

et en négligeant, pendant un très court intervalle de temps l'adsorption, on a sensiblement

$$\frac{v'}{v} = \left(\frac{m'}{m} \right)^{\frac{2}{3}} e^{-\frac{q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)}$$

Cette formule appliquée, à l'exemple précédent pour $t = 3$, et $t = 4$ donne pour q/R un nombre voisin de 6.000.



Fig. 19

Ceci s'explique: si les molécules du gaz sont presque libres, indépendantes, et peuvent facilement être excitées, activées; il n'en est pas de même de celles du solide. Les molécules du solide à l'interface, doivent donc, pour entrer en réaction recevoir une activation très grande.

Cette quantité q , variera avec le temps d'existence du solide. C'est ce qui est vérifié par les expériences suivantes.

VII

0 gr. 8270 d'oxyde, assez grossièrement dispersé, sont mis en expérience. La température du four est de 86° C.; la pression de réglage est de 779 mm.; la température ambiante 13° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v	log. m	m (10 ⁻¹ grs)
0	0				
4	4,4	0,602	0,647	4,582	3,80
6	8,8	778	948	4,882	7,6
8	13,3	903	1,124	3,059	11,46
14	22,2	1,146	346	3,281	19,1
23	44,4	361	647	3,582	38,21
30	66,6	477	823	3,758	57,2
38	88,8	579	948	883	76,4
44	111,1	643	2,045	980	95,5
51	133,3	707	124	2,059	114,6
57	155,5	755	191	126	133,6
64	177,7	806	249	184	152,7
70	199,9	845	300	235	171,8
77	222,2	886	346	281	191,0
90	266,6	954	425	360	229,1
105	311,0	2,021	492	427	267,4

L'oxyde d'argent est préparé, puis mis à sécher quelques jours seulement à l'obscurité. La réduction débute à basse température, et il n'y a pas de phénomène d'induction sensible au début de la réaction.

La courbe rectifiée, à l'aide des chiffres obtenus dans le tableau ci-dessus, donne la série des valeurs suivantes pour le volume, et la vitesse de la réaction à chaque instant.

l	$v_{cc}(l)$	$\frac{dv}{dt}$
0	0	
2	0,12	0,10
3	0,23	
4	0,43	
5	0,63	0,14
10	1,4	0,17
15	2,33	0,19
20	3,43	0,24
25	4,73	0,18
30	6,4	0,32
35	8,0	»
40	9,63	»
45	11,33	»
50	13,0	»
60	16,3	»
70	20,0	0,36
75	21,6	0,32
80	23,2	0,31
85	24,8	»
90	26,8	0,32
95	28,0	»
100	29,7	0,31
110	32,6	0,27
120	35,1	0,23
130	37,3	0,19
140	39,1	0,16
150	40,6	0,12
160	41,7	0,11
170	42,6	0,09
180	43,3	0,06
190	43,8	0,03
200	44,0	

Fig. (18).

La vitesse peut être considérée comme la somme à chaque instant des courbes en pointillé de la figure 19. La première de ces deux courbes a pour équation :

$$32,464 \cdot e^{-\frac{17,5}{t}} \cdot \frac{1}{t\sqrt{t}}$$

VIII

0 gr. 6100 d'oxyde d'argent préparé fraîchement sont mis en expérience. Le réglage de la température dans le four est réalisé à 86° C. La pression est de 786,4 mm. La température ambiante du volumètre 16° C.

Temps 1 = 75 sec	Volume cc/10	log. t	log. v	log. m	m 10 ⁻³ grs
0	0				
5	12,4	1,093	1,093	3,155	14,3
10	22,2	1,000	1,346	3,409	25,6
15	33,7	176	547	610	40,7
20	44,4	301	647	710	51,3
25	55,5	397	744	806	64,7
30	64,8	477	811	873	74,8
35	75,5	544	878	940	87,2
40	85,3	602	930	993	98,4
45	94,2	653	975	2,037	109
50	104,4	698	018	081	120,5
55	115,5	740	2,062	2,124	133,3
60	124,4	778	094	157	143,6
65	133,3	812	124	187	153,8
70	143,0	845	155	217	165,0
75	151,0	875	179	241	174,4
80	159,9	1,903	2,204	266	184,7
85	166,6	929	221	284	192,3
90	175,5	954	244	306	202,6
95	183,0	977	262	324	211,2
100	191,0	2,000	281	343	220,6
200	306,6	301	486	548	353,9

Planche II. - Fig (b).

La réaction part immédiatement. Il n'apparaît pas de palier, pas d'induction. Cette expérience confirme la précédente : les vitesses de la réaction sont sensiblement égales à l'origine des temps.

En comparant les résultats des expériences précédentes, nous pouvons en déduire le tableau suivant où figure la quantité d'hydrogène adsorbé par 100 grs d'argent obtenu par la réduction de l'oxyde dans diverses conditions expérimentales.

	Poids de l'oxyde en expérience	Température de la réduction	Température ambiante	Pression dans l'appareil	Volume d'hydrogène théorique à 0 et 760 ^{m. m.}	Volume expérimental à 0 et 760 ^{m. m.}	Volume d'hydrogène en cc. à 0 et 760 ^{m. m.} absorbé par 100 gr. d'arg. réduit
oxyde vieux	0,3685	100°0	15°0	769	35,6	37	822
id	0,274	107	15	765	26,4	27	474
oxyde frais	0,8270	86	13	779	79,9	85	1,335
id	0,610	86	16	786	58,9	65	2,165

Les chiffres de ce tableau entraînent quelques remarques :

1° On peut constater que l'adsorption de l'hydrogène par l'argent obtenu par réduction suit bien une loi identique à l'expression générale du phénomène. On peut calculer la formule et, en appelant p la pression du gaz en millimètres de mercure, T la température absolue, on a la valeur moyenne :

$$a = 933 \cdot \frac{p}{T}^{0,89}$$

a : cc. hydrogène adsorbés.

2° On constate que l'argent obtenu dans la réduction de l'oxyde d'argent vieux, adsorbe moins que ne l'indique la valeur moyenne. Au contraire, l'argent, provenant de la réduction de l'oxyde préparé depuis peu, adsorbe plus que ne l'indique la formule.

Dans nos expériences, l'argent obtenu ne présente donc pas, pour un même poids, la même surface. Le produit final est d'autant plus divisé que le produit d'où l'on part a été préparé plus récemment. C'est ainsi que, voulant confirmer ce résultat, et reprenant le produit de la réduction par de l'eau bi-distillée, et en filtrant, nous obtenons dans le cas de l'oxyde d'argent vieux, un liquide clair ne contenant pas, ou très peu, de granules d'argent en suspension; l'argent reste sur le filtre. Au contraire, avec le produit préparé fraîchement, le filtrat était brunâtre et le lavage du résidu donnait des solutions très étendues et colloïdales d'argent.

Un phénomène identique a été observé par COLSON ⁽¹⁾, et donne lieu à une bonne préparation d'argent colloïdal, par la méthode de KOHLSCHÜTTER qui consiste à réduire, à basse température, une suspension aqueuse d'oxyde d'argent par l'hydrogène.

Récemment WEISER H. B. et ROY M. F., étudiant le mécanisme possible de la formation des sols d'argent par cette méthode, aboutissent à admettre la nécessité de la présence d'oxyde solide, qui a pour but de provoquer une activation de l'hydrogène à sa surface.

En conclusion de nos expériences, nous admettrons donc l'utilité de l'eau dans la formation de l'argent colloïdal.

(1) COLSON. — *C. R.*, 132, 467, 1901.

KOHLSCHÜTTER. E. — *Electrochemie*, 14, 49, 1908.

WEISER H. B. et ROY M. F. — *J. phys. chem.*, 1933, 37, 1009.

IX

On place 0 gr. 5505 d'oxyde d'argent fraîchement préparé. L'oxyde est mélangé intimement à la baryte en poudre fine. Le four est à 100° C.; la pression de réglage 799 mm. La température ambiante 19° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log t	log. v	log. m
0	0			
2	13,3	0,301	1,124	3,224
3	22,2	477	346	446
4	26,6	602	425	525
7	44,4	845	1,647	747
10	62,2	1,000	793	893
12	75,5	079	878	978
15	88,8	176	948	2,048
20	115,5	301	2,062	162
25	137,7	397	139	239
30	155,5	477	191	291
35	168,8	544	227	327
40	182,1	602	260	360
45	195,5	653	291	391
50	204,4	698	310	410
55	213,3	740	328	429
60	222,2	1,778	2,346	2,446
65	231,0	812	363	463
70	239,9	845	380	480
100	271,0	2,000	433	533
150	297,7	176	473	573
200	302,1	301	480	580

La réaction part rapidement. La courbe rectifiée, donne les valeurs suivantes :

t	v	$\frac{dv}{dt}$
0	0	
5	3	0,57
10	6,2	0,57
20	11,5	0,49
30	15,5	0,33
40	18,3	0,23
50	20,4	0,20
60	22,2	0,18
70	23,8	0,15
100	27,1	0,09
140	29,3	0,04

En comparant ces résultats à ceux de l'expérience n° VII nous pouvons, à l'aide de la formule approchée, établie pour le calcul du rapport des vitesses au début de la réaction, calculer une valeur approximative de l'incrément critique q .

Nous aurons pour :

$$\begin{array}{llllll}
 t = 5 & w_1 = 0,14 & T = 359 & p = 779 & m = 0,8270 \\
 & w_2 = 0,57 & T' = 373 & p' = 799 & m' = 0,5005 \\
 \text{pour } t = 10 & w_1 = 0,17 & w_2 = 0,57, & & &
 \end{array}$$

on aura donc :

$$\frac{57}{14} = \left(\frac{5505}{8270} \right)^{\frac{2}{3}} e^{\frac{q}{R} \left(\frac{1}{359} - \frac{1}{373} \right)}$$

$$\frac{q}{R} \text{ environ } 21,5 \text{ grandes calories.}$$

La valeur de q/R calculée pour le produit fraîchement préparé est de l'ordre de 30; donc environ 200 fois plus faible que celui correspondant à l'oxyde d'argent vieux d'une dizaine d'années.

La comparaison des courbes logarithmiques, conduit aux lignes A B, A' B' pour l'oxyde vieux; et à C D pour l'oxyde fraîchement préparé, et par suite plus hydraté.

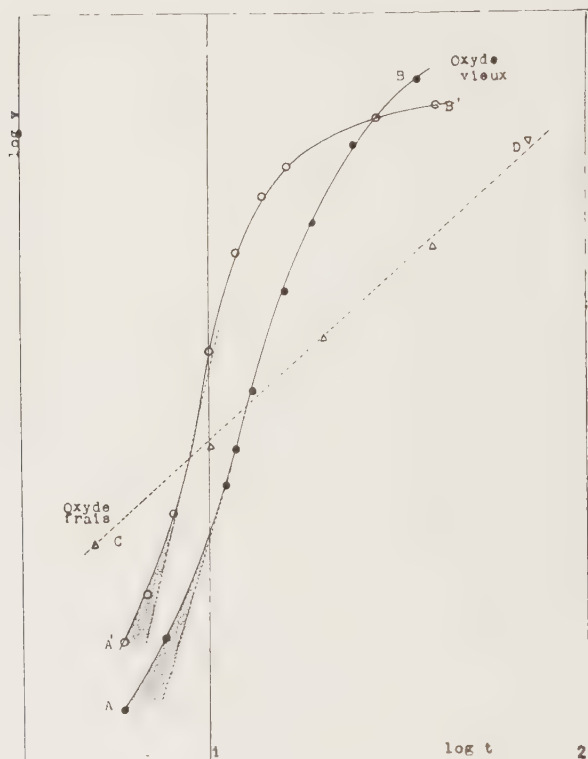


Fig. 18. — Comparaison des courbes logarithmiques dans les réductions d'oxyde d'argent vieux et fraîchement préparé.

Nous remarquons que la courbe C D est plus rectiligne que les courbes A B et A' B'. Dans ces conditions quand l'oxyde est vieux, il donne plus facilement naissance au (sous-oxyde) qui est *très instable*.



PLANCHE II

Figure (a). — Réduction de l'oxyde d'argent
vieux de quelques années à 107°C .

Figure (b). — Réduction de l'oxyde d'argent
fraîchement préparé à 86°C .

Cela peut s'expliquer par la présence de l'eau qui dans le second cas participe au mécanisme de réduction par catalyse superficielle sur le métal formé. La réduction du produit intermédiaire est alors activée (1).

(1) Résultats comparables à ceux de A. GUNTZ sur le fluorure d'argent.

RÉDUCTION DES SELS D'ARGENT

Phosphate d'Argent

Le phosphate d'argent s'obtient en précipitant le nitrate d'argent par du phosphate trisodique. La préparation est faite en chambre noire. Le produit est conservé à l'obscurité.

L'hydrogène déplace l'argent du phosphate triargentique; la vitesse de réaction augmente avec la température et la pression. On connaît le phosphate diargentique; mais on n'a pas isolé le phosphate mono-argentique ⁽¹⁾.

Le phosphate triargentique jaune PO_4Ag_3 , réduit par l'hydrogène, donne avec notre dispositif des courbes qui présentent toutes un palier plus ou moins prononcé. Il se forme donc un composé intermédiaire au cours de la réduction, et ce composé prend place entre le phosphate triargentique et l'argent lui-même. Ce produit se présente sous l'aspect d'un composé solide, de couleur rouge-brûlé. Dans certaines de nos expériences, et suivant les conditions de la réduction il a des couleurs variables du rouge au marron. Presque aussitôt formé, il entre, à son tour, en réaction.

L'analyse des produits utilisés et obtenus est conduite de la façon suivante :

Un poids connu de substance sèche est attaqué par de l'acide azotique, à chaud, jusqu'à dissolution complète. On étend d'eau distillée. On précipite l'argent avec une solution concentrée de chlorure de sodium. On filtre

(1) JOLY. — *C. R.*, 103, 1071, 1886.

COLSON. — *C. R.*, 127, 961, 1898.

sur creuset, on lave et on sèche. On pèse le chlorure d'argent obtenu. Dans le liquide filtré on ajoute de l'acide azotique. On concentre légèrement la solution mère. On ajoute une quantité suffisante d'une solution de nitrate d'ammonium à l'ébullition. Puis une solution bouillante de molybdate d'ammonium. On laisse reposer une demi-heure. On filtre à la trompe sur creuset en verre filtrant; on lave avec du nitrate d'ammonium.

Le phosphate d'argent utilisé dans notre étude, et préparé comme nous l'avons indiqué, donne à l'analyse:

Poids de substance	Poids de Ag Cl	Ag ⁰ / ₁₀	Ag ⁰ / ₁₀ calculé pour PO ₄ Ag ₃	Poids de substance	Poids de P ₂ O ₅	P ⁰ / ₁₀	P ⁰ / ₁₀ calculé pour PO ₄ Ag ₃
0,8345	0,8583	77,4		0,8345	0,1393	7,3	
0,6591	0,6764	77,2	77,295	0,6591	0,1130	7,5	7,409

Quand on réduit par l'hydrogène, le phosphate triargentique, préparé comme il est indiqué; la courbe de réduction présente une anomalie. Le graphique enregistré se relève très rapidement, puis reste un moment sensiblement horizontal. Ceci semble indiquer un équilibre intermédiaire et paraît prouver l'existence d'un composé, de constitution définie, qui se réduit à son tour.

Au début de la réaction il peut se réaliser l'un des deux types d'équilibres suivants :



ou bien aussi



L'examen de la courbe, le poids du produit restant, l'étude chimique du produit intermédiaire nous amène à conclure en faveur de la réaction(II).

a) La courbe de réduction présente, au départ, une partie ascendante, assez faible comme ordonnée maximum, mais cependant très caractéristique. On peut interpréter cette disparition rapide d'hydrogène en admettant sa fixation sur le phosphate.

b) Quand la réaction est déjà suffisamment avancée, et en particulier, quand on a dépassé franchement la partie de la courbe qui correspond à l'anomalie indiquée, on pèse le produit restant dans la nacelle.

Expérience (1): 0 gr. 3840 de phosphate sont réduits par H_2 ; après 6 heures environ de réduction on pèse le produit restant, on trouve: 0.3815. On a donc une diminution de poids de 0 gr. 0025 à 125° C.

Expérience (2): 0,7335 de substance perd 0,0015 à 110° C.

Si la réaction (I) s'accomplissait, on devrait avoir, après environ 40 minutes de réduction, un poids de substance restante qui donnerait pour 837,3 de phosphate triargentique, 821,3 de pyrophosphate d'argent mélangé à de l'argent. Il y aurait pour notre prise d'essai, une perte de poids calculée de 0,00725.

Donc, après 6 heures, nous avons une perte encore plus faible, et nous avons franchement dépassé le palier qui correspond à l'équilibre étudié.

c) De plus, si on analyse, le produit rouge brique formé dès le début de la réduction, et très rapidement, on trouve :

0 gr. 8355 de produit rouge	0,855 d'AgCl
1,6345 de produit rouge	1,666 d'AgCl.

Pour ces expériences le calcul donne:

	$P_2O_5, 2 Ag_2O + Ag_2$		$P_2O_5, 2 Ag_2O, H_2O + Ag_2$	
	0,8355	1,6345	0,8355	1,6345
Ag Cl (calculé)	0,8747	1,7105	0,8561	1,6743
Ag Cl (expérience)	0,8550	1,666	0,855	1,666
	(I)		(II)	

Ceci nous autorise à admettre comme composition du produit initial formé :



La poudre obtenue est donc un mélange de phosphate acide d'argent PO_4Ag_2H et d'argent qui apparaît sous forme très dispersée dans la masse du phosphate. C'est cette dispersion du métal qui, fort probablement, donne à l'ensemble la coloration rougeâtre variable observée.

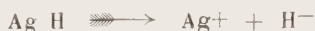
Le produit rouge fraîchement préparé, traité aussitôt et rapidement par l'eau, ne libère pas d'acide phosphorique. Si on laisse le produit longtemps en présence de l'eau on observe une libération progressive de ce dernier. On peut ainsi concevoir le mécanisme de cette réduction :

L'argent présent fixe les éléments de l'eau :



L'hydrure instable se décompose et comme l'indique G. DUPONT, l'hydrogène se sépare en emportant l'élec-

tron de l'argent. Ces métaux sont dans le même groupe de la classification. On peut donc généraliser ce résultat donné pour la Li ⁽¹⁾ qui est dans le même groupe aussi. On peut écrire :



L'eau agissant par ses ions H^+ donne donc, avec les ions (H^-) de l'hydrure de l'hydrogène H_2 , naissant. Ce dernier achève la réduction du phosphate diargentique.

Ce mécanisme peut s'effectuer avec très peu d'eau. Ainsi le produit rouge obtenu, abandonné à l'air absorbe suffisamment d'humidité pour que le processus indiqué s'effectue. Le produit conservé sans précautions spéciales fixe de l'eau, et donne de l'acide phosphorique, dès qu'on le traite par de l'eau.

(1) G. DUPONT. — *La Valence chimique*, p. 51.

X

On réduit 0 gr. 3840 de phosphate d'argent, à 125° C. la pression d'hydrogène est de 776 mm. 8, la température du volumètre 18° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
2	8,8	0,301	0,948
3	39,9	477	1,601
6	48,8	778	652
9	53,3	954	726
14	62,2	1,146	793
21	75,5	322	878
27	93,3	431	970
31	115,5	491	2,062
35	146,6	544	166
39	177,7	591	249
45	208,8	653	319
49	222,2	690	346
60	253,3	778	403
70	271,0	845	433
90	288,8	954	460
120	302,1	2,079	2,480
140	311,0	146	492
200	324,3	301	511
250	328,8	397	516

Planche III. - Fig (a)

Au début de la réaction, pour les valeurs de t, comprises entre 0 et 750 sec., nous pouvons admettre pour expression approchée de la courbe logarithmique:

$$\log v = 0,285 \log t + 1,4710 - \frac{\sqrt{3-t}}{t}$$

l'accord est satisfaisant, et cela nous donne, comme équation du début de la réaction :

$$V = 29,50 t^{0,285} e^{-\frac{1}{0,43429} \frac{\sqrt{3-t}}{t}}$$

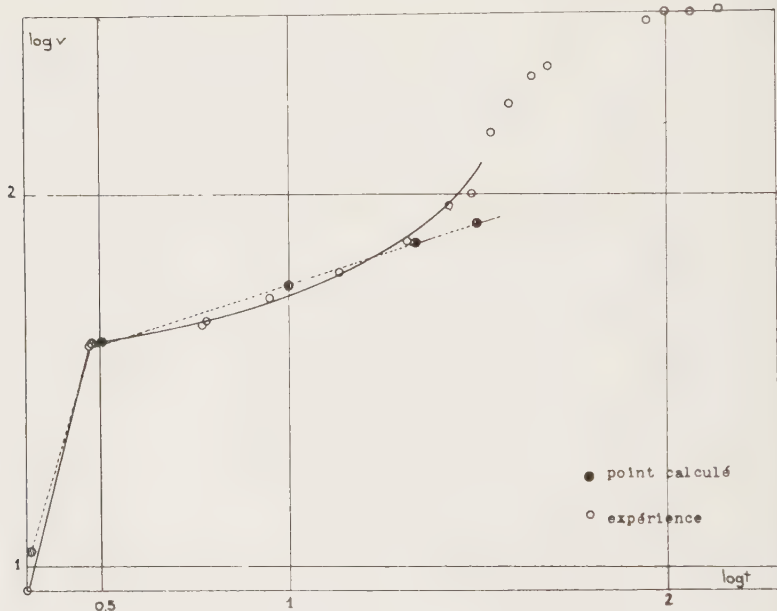


Fig. 20. — Correspondance entre les points expérimentaux et les points calculés pour le début de la réduction du phosphate d'argent.

La deuxième phase de la réaction, c'est-à-dire la réduction du produit intermédiaire formé, donne, en coordonnées logarithmiques :

$$\log v = a - \frac{6}{\log t} - \frac{c}{t}$$

ce qui donne

$$\log v = 2,38015 + \frac{0,8}{\log t} - \frac{31}{t}$$

et on en déduit :

$$V = 239.97 \cdot e^{\frac{1.86}{\log t}} \cdot e^{-\frac{72}{t}}$$

La courbe d'ensemble de toute la réaction, indique une partie en forme de palier et rectiligne sensiblement. Ceci met donc en évidence un composé intermédiaire, qui se réduit à son tour. L'expérience qualitative faite en réduisant, dans un courant d'hydrogène du phosphate d'argent chauffé, montre bien le phénomène. Le phosphate jaune, commence par rougir. La couleur rouge brique se propage, et on obtient un composé intermédiaire, qui se réduit à son tour. Puis la coloration fonce, passe au marron, au brun, on arrive au gris, puis au gris blanc. Examiné au microscope ce produit montre peu d'argent brillant déposé sous forme métallique.

En réalité, dès que la réduction du produit rouge débute, l'argent qui se forme est de l'argent colloïdal à cause de la vitesse de réduction du produit qui n'est pas très élevée.

Le produit brun partiellement réduit, nous a permis de montrer clairement la chose. Traité par l'eau, on obtient une solution d'argent colloïdal. Cette solution très stable, se fabrique facilement. Elle réussit moins bien si on utilise le résultat de la réduction de l'oxyde d'argent humide (voir Planche IV, fig. a).

XI

On réduit 0 gr. 3235 de phosphate d'argent par l'hydrogène à 125° C.; la pression du gaz dans l'appareil est de 755 mm.; la température ambiante est de 16°5 C.

Temps t = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
1	4,4	0,000	0,647
2	13,3	0,301	1,124
4	22,2	602	346
11	39,9	1,041	601
22	66,6	342	823
25	75,5	397	878
30	97,7	477	990
40	164,4	602	2.215
50	199,9	698	300
61	222,2	785	346
72	235,5	857	371
88	244,4	944	388
100	248,8	2,000	396
118	253,3	071	403
150	262,2	176	418
180	266,6	2,255	2,425
200	»	301	»

Planche. III - (Fig. b)

Le début de la réaction est analogue au précédent. Il y a formation assez rapide du composé rougeâtre; et on peut avoir comme expression analytique de ce début de réaction :

$$\log v = 0,940 \log t + 1,037 - \frac{0,390}{t}$$

et

$$v = 10,89 t^{0,940} e^{-\frac{0,906}{t}}$$

La deuxième partie de la réaction peut prendre comme valeur analytique approximative :

$$\log v = 2,467 + \frac{0,28}{\log t} - \frac{21,1}{t}$$



PLANCHE III

Figure (a). — Réduction du phosphate d'argent à 125° C.,
la pression est de 776,8.

Figure (b). — Réduction du phosphate d'argent à 125° C.,
la pression est de 755 mm.

Figure (c). — Réduction du pyrophosphate d'argent à 130° C

et on a comme expression approchée

$$V = 293,1 \cdot e^{\frac{0,65}{\log t}} \cdot e^{-\frac{49,1}{t}}$$

La réduction théorique et complète du phosphate tri-argentique exige dans le cas de l'expérience, un volume d'hydrogène calculé égal à 25^{cc}.975, mesuré à 0° C et 760. L'expérience nous donne un volume total d'hydrogène disparu égal à 28^{cc}.1 à 16°5 et 755; ce qui fait correspondre à 0 et 760 un volume de :

$$\frac{28,1 \cdot 75,5 \cdot 273}{76 \cdot 289} = 26^{\text{cc}},355$$

ce qui donne une adsorption de 0^{cc}.380 d'hydrogène mesuré dans les conditions normales. On en déduit, que 100 grs d'argent métallique provenant de la réduction du phosphate d'argent adsorbent à 0° et 760 mm. un volume de 128^{cc} d'hydrogène.

XII

On étudie le début de la réduction du phosphate d'argent par l'hydrogène; la température du four est à 106° C; on place 0 gr. 7690 de phosphate, la pression dans l'appareil est de 799 mm.; la température du volumètre 26°5.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
1	»	0,000	
2	»	301	
3	»	477	
4	4,4	602	0,647
5	8,8	698	948
6	13,3	778	1,248
7	22,2	845	346
9	26,6	954	425
12	31,1	1,079	492
16	35,5	204	550
20	39,9	301	601
30	48,8	477	652
40	59,7	602	761
50	71,1	698	851
60	79,9	778	903

L'étude numérique de la courbe logarithmique, donne une expression analytique approchée :

$$\log v = 0,203 \log t + 1,59287 - \frac{3,21}{t-1}$$

ce que nous écrivons

$$\log v = 0,20344 \log t + 1,59287 - \frac{7,465}{t-1} \cdot \log e$$

on obtient comme expression approchée pour le volume disparu :

$$V = 39,162 t^{0,20344} e^{\frac{7,465}{t-1}}$$

Nous déduisons une expression approchée de la vitesse :

$$\frac{dv}{dt} = 39,162 (0,20344 t^{-0,79636} \cdot e^{-\frac{7,465}{t-1}} + \frac{7,465}{(t-1)^2} t^{0,203} \cdot e^{-\frac{7,465}{t-1}})$$

en prenant une valeur de $t = 10$; on obtient

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_{10} \text{ environ } 1,68$$

pour $t = 20$

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_{20} \text{ environ } 0,86$$

Comme pour la réduction de l'oxyde d'argent, nous pouvons calculer une valeur approximative de l'incrément critique q : pour le début de la réaction.

On a :

$$\begin{array}{llll} w_1 = 2,31 & T = 398 & p = 75,5 & m = 0,3235 \\ t = 10 & w_2 = 1,68 & T' = 379 & p' = 79,9 \quad m' = 0,7690 \\ t = 20 & w_4 = 2,40 & \omega_2 = 0,86. & \end{array}$$

on pourra écrire, comme pour le calcul identique déjà effectué :

$$\frac{168}{231} = \left(\frac{7690}{3235}\right) \frac{2}{3} \cdot e^{\frac{A}{10} \left(\frac{755}{398} - \frac{799}{379}\right)} + \frac{q}{R} \left(\frac{1}{378} - \frac{1}{379}\right)$$

d'où, en négligeant la première parenthèse, coefficient de A on peut écrire

$$\frac{168}{231} = \left(\frac{7690}{3235}\right) \frac{2}{3} \cdot e^{-0,5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{q}{R}} \cdot 0,5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{q}{R} \cdot 1,01$$

et aussi pour $t = 20$

$$0,5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{q}{R} = 1,72$$

d'où :

$$\frac{q}{R} = 2,02 \cdot 10^3$$

$$\frac{q}{R} = 2,44 \cdot 10^3$$

en prenant une valeur moyenne

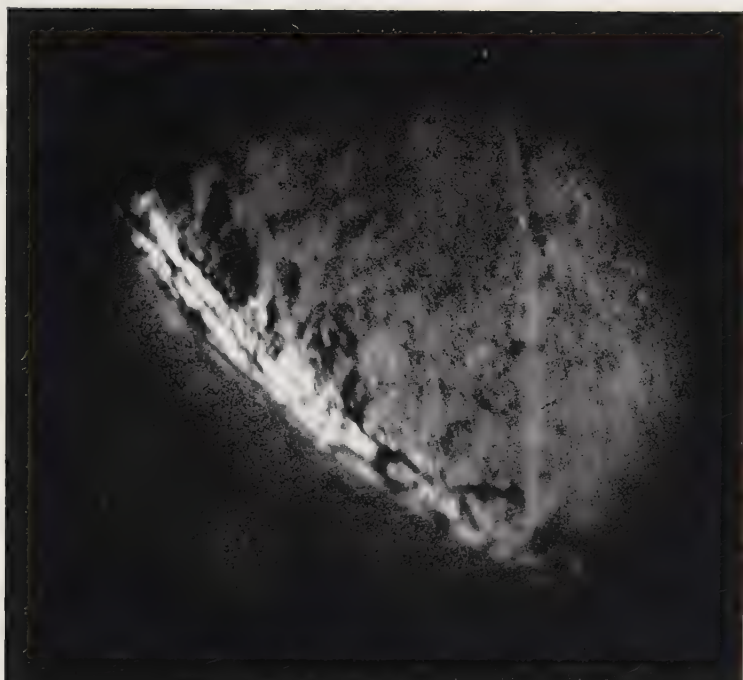
$$\frac{q}{R} \text{ environ } 2,23 \text{ grandes calories.}$$

L'incrément est plus faible que dans le cas de l'oxyde. La chaleur a donc une influence plus marquée ici. Cette action est moins nette pour la réduction de l'oxyde d'argent. Nos expériences le montrent bien. La température de la réduction a une grande influence sur la première phase de la réduction, c'est-à-dire sur la formation de phosphate di-argentique.

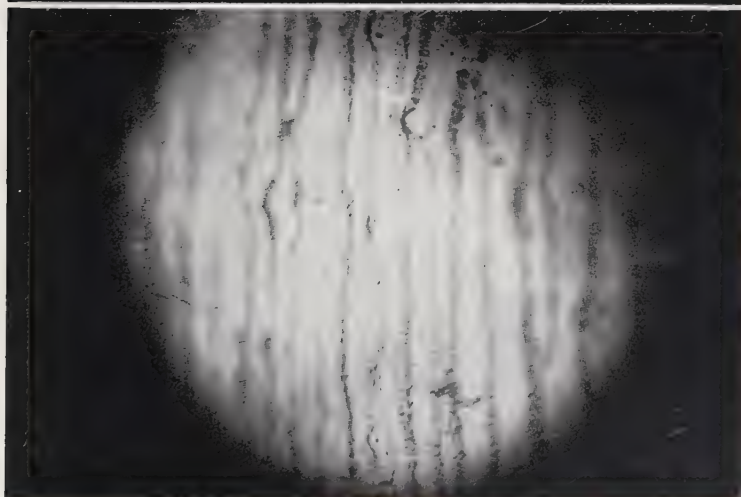
Au début de la réduction on voit nettement les altérations des courbes logarithmiques. Les directions sensiblement rectilignes A B, C D, E F, qui existent en théorie, quand aucun produit intermédiaire ne se forme, sont ici nettement modifiés. De plus, on note la forme en cloche, indiqué dans le calcul, pour ces altérations.

On met en évidence l'augmentation de pente, de ces parties rectilignes en fonction de la température.

En effet, la courbe A B correspond à une température de réduction de 125° C. et une pression de gaz de 776 mm. ; la courbe C D traduit la réduction à 113° C



(b)



(a)

PLANCHE IV

(a) Microphotographie du réseau de l'évaporation lente de la solution aqueuse du produit réduit (oxyde) mettant en évidence les dépôts périodiques d'argent colloïdal.

(b) Section d'une pastille d'oxyde d'argent comprimé mettant en évidence la progression de la réduction.

et 776 mm.; enfin EF, donne l'allure de la réaction à 106° C (fig. 21).

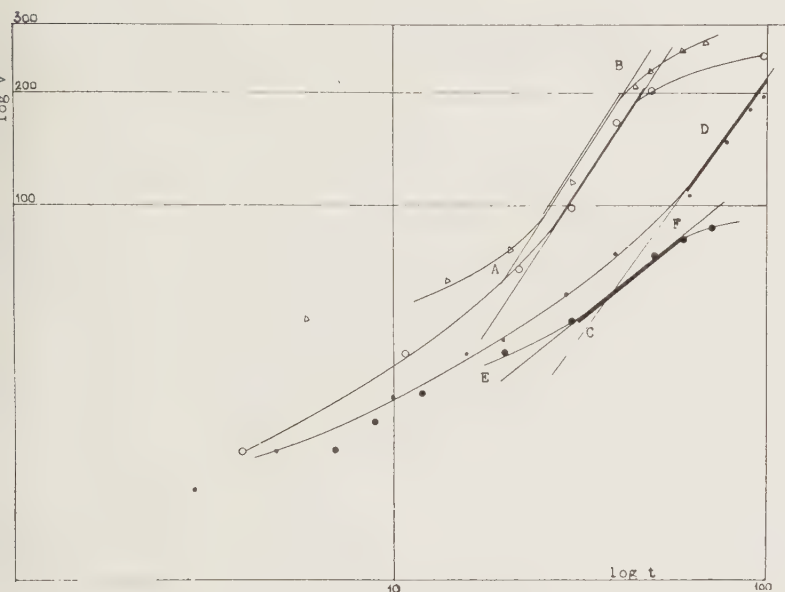


Fig. 21. — Comparaison des courbes logarithmiques des réductions des phosphates.

Pyrophosphate d'Argent

On prépare le pyrophosphate d'argent en précipitant à froid, une solution de pyrophosphate de soude pur et recristallisé par de l'azotate d'argent pur cristallisé, sans excès. On essore. On sèche à 90° C. environ, et à l'obscurité le produit blanc obtenu.

Le produit analysé correspond très sensiblement à la formule $P_2O_7Ag_4$.

Poids du corps	Ag Cl	Ag Cl calculé pour P_2O_5, Ag_2
0,435	0,420	0,4052
0,485	0,446	0,4517
0,502	0,470	0,4675
0,634	0,587	0,5905

Par analogie avec ce que nous avons fait pour le phosphate d'argent, nous pouvons admettre un mécanisme semblable pour interpréter le palier que l'on observe ici encore, mais qui est bien plus important que pour la réduction du phosphate d'argent. On est en présence des deux cas possibles. La réduction du pyrophosphate $P_2O_5, 2Ag_2O$ donne soit :



Poids de pyrophosphate en expérience	Poids restant de la nacelle	Poids calculé $P_2O_5, Ag_2O + Ag_2$	Poids calculé $P_2O_5, Ag_2O, H_2O + Ag_2$
0,5605	0,5575	0,5457	0,5625
0,6085	0,6075	0,5915	0,6096
0,6685	0,6620	0,6445	0,6643
0,6725	0,6850	0,6547	0,6748

De ce tableau, il résulte que c'est la réaction du type n° II qui semble se produire au début de la réduction. Toutes les valeurs des produits restants sont intermédiaires entre les chiffres qui correspondent théoriquement aux deux équilibres I et II. De plus l'écart est en général plus faible avec II qu'avec I.

XIII

On a mis 0 gr. 3620 de pyrophosphate d'argent en expérience. Le four est à 130° C.; la pression de réglage de l'hydrogène est de 780 mm. : la température ambiante de 20° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
1	0	0,000	
3	8,8	477	0,948
4	17,7	602	1,249
5	35,5	698	550
6	53,3	778	726
7	71,1	845	851
8	84,4	903	926
10	106,6	1,000	2,027
15	137,7	176	139
18	146,6	255	166
20	148	301	170
30	"	477	"
40	"	602	"
42	151	623	179
50	155,5	698	191
54	159,9	1,132	2,204
60	168,8	778	227
70	186,6	845	270
74	195,5	869	291
81	208,8	908	319
90	222,2	954	346
108	239,9	2,033	380
128	248,8	107	396
145	253,3	161	403
150	"	176	"
155	"	190	"
160	257,7	204	411
174	266,4	240	425
210	279,9	322	447
220	"	342	"
230	"	361	"

Planche III. - Fig. (c).

Effectuée à cette température la réduction présente deux produits intermédiaires. En opérant dans un tube

de pyrex, et en chauffant le pyrophosphate d'argent dans un courant de gaz hydrogène pur et sec, le produit devient jaune puis rouge brique. On met en évidence dans ce composé, le phosphate diargentique isolé précédemment.

Etude du début de la réaction. La courbe logarithmique, débute par une partie sensiblement rectiligne. Nous pouvons poser

$$V = a \cdot e^{-\frac{b}{\log t} - \frac{c}{t}}.$$

ce qui nous donne :

$$8,8 = a \cdot e^{-\frac{b}{0,47} - \frac{c}{3}}$$

$$106,6 = a \cdot e^{-\frac{b}{10} - \frac{c}{40}}$$

$$148 = a \cdot e^{-\frac{b}{1,3} - \frac{c}{20}}$$

D'où l'on déduit successivement :

$$b = 1,5$$

$$c = 3,5$$

$$a = 493,6$$

$$V = 493,5 \cdot e^{-\frac{1,5}{\log t} - \frac{3,52}{t}}$$

Au cours de cette réduction, il a pris naissance d'un premier composé intermédiaire, qui correspond à $\text{PO}_4\text{Ag}_2\text{H}$ et dont la présence est indiquée par la partie AB de la courbe logarithmique (fig. 20).

L'accident logarithmique est ici très nettement marqué, ce qui tend à montrer une réaction intermédiaire importante.



Fig. 20. — Courbe logarithmique de la réduction du pyrophosphate d'argent.

Tout au début, il ne paraît pas se former de produit ayant une existence éphémère et comparable à ceux rencontrés au cours des réductions d'oxydes.

XIV

On met 0 gr. 6725 de pyrophosphate d'argent en expérience. La température de la réaction est réglée à 104° C; la pression dans l'appareil est de 773 mm.; la température ambiante 17° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume en cc/10	log. t	log. v
0	0		
4	4,4	0,602	0,647
8	8,8	903	948
11	13,3	1,041	1,124
19	31,1	278	492
23	44,4	361	647
25	57,7	397	761
30	79,9	477	903
35	97,7	544	990
41	111,1	612	2,045
50	124,4	698	094
69	142,2	838	152
84	151,0	924	179
103	159,9	2,012	204
121	168,8	082	227
139	177,7	143	249
153	186,6	2,184	2,270
160	191,0	204	281
186	213,3	269	328
220	226,6	342	355
230	231,0	361	363
240	235,5	380	371
250	239,9	397	380

Planche V. - Fig. (a).

La formation du phosphate d'argent diargentique est, dans ce cas bien plus lente. Le palier AB de la courbe précédente est bien marqué, mais il est moins horizontal. Il est aussi plus faible.

Etude du début de la réaction. La vitesse de disparition du gaz diminue. La comparaison des deux courbes indique une vitesse bien plus grande pour une trentaine de degrés d'écart.

XV

On réduit 0 gr. 6625 de pyrophosphate d'argent; la température de réduction est 132°5; la pression de l'hydrogène, dans l'appareil est constante, égale à 775 mm, la température du volumètre 18° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
0	0		
4	8,8	0,602	0,948
6	17,7	778	1,249
7	26,6	845	425
10	71,1	1,000	851
12	111,1	079	2,045
16	159,9	204	204
20	182,1	301	260
30	199,9	477	300
50	213,3	698	328
63	217,7	799	337
90	226,6	954	355
109	231,0	2,000	363
115	235,5	060	371
145	244,4	161	388
160	248,8	2,204	2,396
170	253,3	230	403
200	262,2	301	418
220	266,6	242	425

Planche V. (Fig. (b)).

XVI

Cette expérience est la réduction du pyrophosphate d'argent à haute température. Dans les conditions habituelles 0 gr. 5605 de pyrophosphate d'argent sont mis en expérience. La température du four est de 180°C. , la pression dans l'appareil 785 mm., la température du volumètre 22°C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume $\text{cc}/_{10}$	log. t	log. v
0	0		
1,5	83,8	0,176	1,948
2	111,1	301	2,045
3	137,7	477	138
5	155,5	698	191
8	168,8	903	227
12	177,7	1,079	249
15	184,4	176	265
20	188,8	301	276
25	193,3	397	286
30	197,7	477	296
35	202,2	544	305
40	208,8	602	319
50	213,3	698	328
80	222,2	903	346
100	226,6	2,000	355
150	235,5	2,176	2,371
200	248,8	301	395
250	262,2	397	418

Planche V. - Fig. (c).

La réduction commence rapidement. On n'aperçoit aucun produit intermédiaire: ils sont tous décomposés à la température de 180°C.



PLANCHE V

Figure (a). — Réduction du pyrophosphate à 104°C. ,
et 773 mm.

Figure (b). — Réduction de pyrophosphate à 132°C. ,
et 775 mm.

Figure (c). — Réduction du pyrophosphate à 180°C. ,
et 785 mm.

Entre les valeurs de t égales à 0 et 250, nous pouvons écrire :

$$\log v = a \log t + c - \frac{d}{t}$$

ce qui donne :

$$1,94 = a \cdot 0,176 + c - \frac{d}{1,5}$$

$$2,19 = a \cdot 0,698 + c - \frac{d}{5}$$

$$2,35 = 2 a + c - \frac{d}{100}$$

ce qui donne :

$$\log v = 0,12 \log t + 2,10 - \frac{1,25}{t} \log e$$

et on a sensiblement :

$$V = 125,8 \cdot t^{0,12} \cdot e^{-\frac{1,25}{t}}$$

La deuxième partie de la courbe, celle qui correspond à la fin de la réaction, se met sous la forme :

$$V = a \cdot e^{-\frac{b}{\log t}} \cdot e^{-\frac{c}{t}}$$

ce qui donne

$$233,5 = a \cdot e^{-\frac{b}{\log 150} + \frac{c}{150}}$$

$$248,8 = a \cdot e^{-\frac{b}{\log 200} + \frac{c}{200}}$$

$$250 = a \cdot e^{-\frac{b}{\log 250} + \frac{c}{250}}$$

et aussi

$$V = 233,5 \cdot e^{-\frac{7}{\log t} + \frac{145}{t}}$$

On peut appliquer la formule $\log v = a \left(1 - e^{-\frac{\log t}{t}} \right)$
ce qui nous donne :

$$\log v = 2,66 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\log t}{t}} \right)$$

d'où pour a une valeur moyenne de 2,6616. On pourra donc écrire :

$$V = 458,8 \cdot \frac{1}{458,8 e^{-\frac{\log t}{t}}}$$

On retrouve avec la comparaison des courbes logarithmiques, le même résultat. Il se forme au début de la réaction un composé intermédiaire. Nous constatons

qu'à 180° C, ce composé n'existe pratiquement plus : il se décompose aussitôt formé. Ainsi, le phosphate acide d'argent est détruit à 180° C.



Fig. 23. — Courbes logarithmiques de la réduction du pyrophosphate à différentes températures.

Oxalate d'Argent

On précipite l'azotate d'argent par de l'acide oxalique.

Certains auteurs admettent que ce produit se décompose à 110° , et détone à 140° C. ⁽¹⁾. Au cours de nos expériences nous n'avons rien obtenu de semblable. Nos expériences de réduction ont eu lieu vers 150° C., sans décomposition ni explosion du produit.

(1) L. J. OLMER. — *Traité de Ch. minér. de Pascal*, t. VIII, p. 650.

XVII

0 gr. 8200 d'oxalate d'argent sont mis en expérience. Le four est réglé à 155° C.; la pression d'équilibre dans l'appareil est de 783 mm.; la température du volumètre est de 21° C.

Temps 1 = 75 sec	Volume en cc/10	log. t	log. v
0	0		
2	8,8	0,301	0,948
5	31,10	698	1,492
10	66,6	1,000	823
15	97,7	176	990
20	124,4	1,301	2,094
22	133,3	342	124
26	155,5	414	191
30	168,8	477	227
33	177,7	518	249
40	195,5	602	291
50	217,7	698	337
52	222,2	716	346
60	235,5	778	371
69	248,8	838	396
80	266,6	903	425
100	293,3	2,000	2,467
130	333,2	113	522
147	355,5	167	550
180	399,9	255	601

Planche VI. - Fig (a)

La réaction démarre rapidement. Elle demeure cependant du même type que celle de la réduction de l'oxyde d'argent. Rien de particulier. La réduction est poussée jusqu'à l'argent, sans phénomène secondaire, ni apparition de composé intermédiaire.

La courbe logarithmique du temps, logarithme du volume dessinée avec les résultats de notre expérience permet de calculer la formule approximative de la réaction entre 0 et 250×75 sec. comme valeurs extrêmes de t .

L'expression de la courbe logarithmique est de la forme :

$$\log v = a \cdot \log t - \frac{b}{t} + c$$

on peut calculer les constantes a , b , c ,

$$0.94 = 0.30 a - \frac{b}{2} + c$$

$$1.82 = a - \frac{b}{10} + c$$

$$2.46 = 2 a - \frac{b}{100} + c$$

on déduit alors :

$$b = 1,2615 \quad a = 0,52998 \quad c = 1,41997$$

ce qui peut s'écrire aussi :

$$\log v = 0,52 \log t - \frac{2,90}{t} \log e + \log 26,30$$

on obtient comme valeur de v :

$$v = 26,301 e^{-\frac{2,90435}{t} \cdot 0,52998}$$

Voici le tableau comparatif des valeurs :

	log. v (calculé)	log. v (observé)
t = 2	0,94854	0,94876
t = 10	1,82295	1,82380
t = 5	1,5201	1,49290
t = 100	2,46730	2,46731

On peut étudier la vitesse de disparition de l'hydrogène, on a :

$$V = 26,301 t^{0,529} e^{-\frac{2,904}{t}}$$

on calcule :

$$\frac{dv}{dt} = 26,301 \left(0,53 t^{0,47} e^{-\frac{2,90}{t}} + 2,90 t^{-1,47} e^{-\frac{2,90}{t}} \right)$$

formule qui est bien de la forme générale analytique de la vitesse de disparition que nous avons calculé.

XVIII

0 gr. 5835 d'oxalate d'argent, sont réduits par l'hydrogène à 153° C; la pression de réglage est de 797 mm.; la température ambiante de 23° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
1	4,4	0,000	6,647
2	8,8	301	948
3	17,7	477	1,249
4	26,6	602	425
5	35,5	698	550
7	48,8	845	652
9	62,2	954	793
10	66,6	1,000	823
12	75,5	079	878
14	84,4	146	926
17	93,3	230	970
20	97,7	301	990
25	106,6	397	2,027
30	111,1	477	045
38	115,5	599	062
50	124,4	1,698	2,094
63	133,3	799	124
100	151,0	2,000	179
115	155,5	060	191
150	159,9	176	204
200	164,4	301	215

Planche VI – Fig. (b)

Cette expérience peut, en rectifiant la courbe, donner les valeurs expérimentales de la vitesse au début de la réaction. On obtient pour les deux courbes des vitesses qui sont très voisines et que l'on peut, à l'origine, confondre.

Nous aurons, en appliquant la formule théorique

$$p = 783 \quad m = 0,820 \quad T = 273 + 155 = 428$$

$$p' = 797 \quad m' = 0,383 \quad T' = 273 + 153 = 426$$

pour $t = 1$;

$$1 = \left(\frac{583}{820} \right)^{\frac{2}{3}} e^{\frac{A}{T} \left(\frac{783^m}{428^m} - \frac{797^m}{426^m} \right) + \frac{q}{R} \left(\frac{1}{428} - \frac{1}{426} \right)}$$

pour $t = 2$;

$$\frac{1}{0,171} = e^{\frac{q}{R} 0,01 \cdot 10^{-3}}$$

$$\frac{q}{R} 0,001 \cdot 10^{-3} = 0,56$$

$$\alpha = 0,35 \quad \frac{q}{R} \pm 45 \text{ gr. c.} \\ \text{voisin de}$$

Au reste, la température à laquelle s'effectue la réduction est très voisine de la température de décomposition du produit en expérience. On peut même admettre qu'il se décompose partiellement, alors le dégagement résultant contre-balance légèrement la disparition de l'hydrogène.

On a vainement essayé la réduction de l'oxalate d'argent à température plus basse; la réaction ne se fait pas.

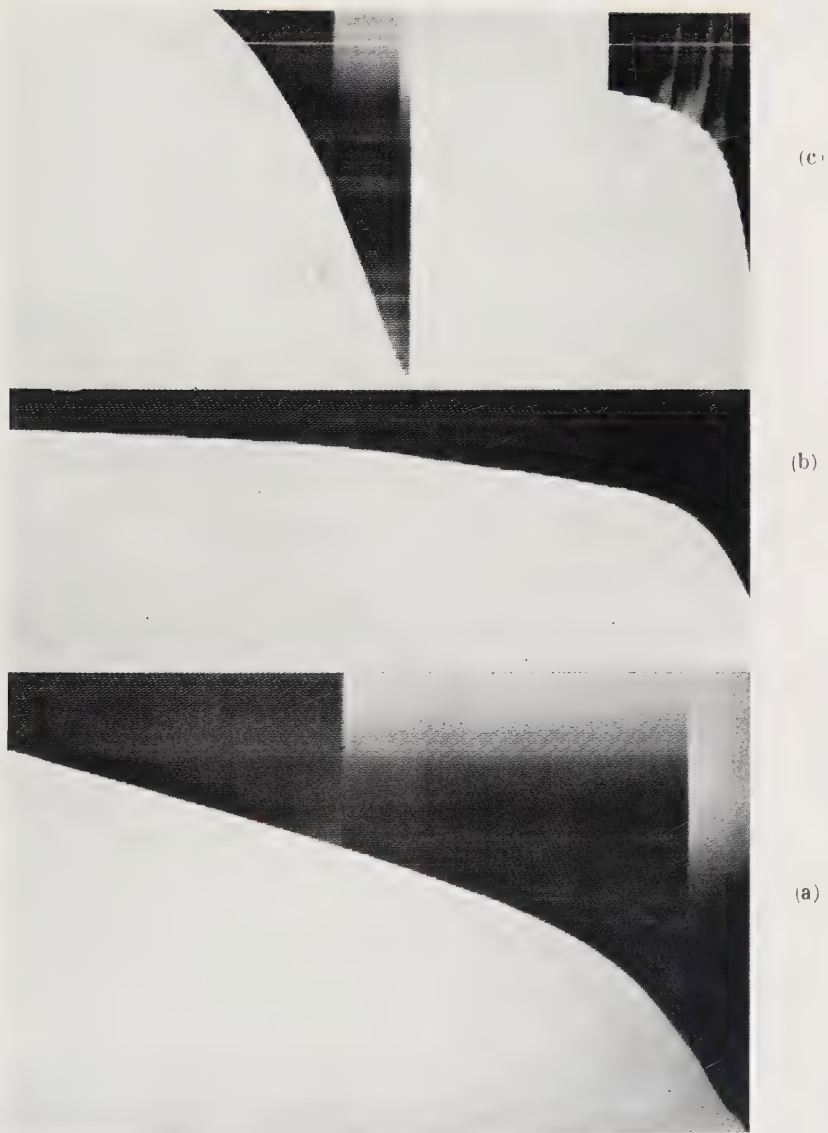


PLANCHE VI

Figure (a). — Réduction de l'oxalate d'argent à 155° C. et 783 mm.

Figure (b). — Réduction de l'oxalate d'argent à 153° C. et 797 mm.

Figure (c). — A droite réduction d'une pastille d'oxyde d'argent comprimé. A gauche, réduction dans des conditions identiques, du même oxyde, sous forme de poudre.

TROISIEME PARTIE

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION

Comme l'indique la formule théorique, nous avons en effet constaté, que la température de la réaction modifiait, dans le sens prévu par le calcul, l'allure de la courbe. La remarque faite au sujet du point d'inflexion des lignes obtenues, a été vérifiée dans tous les cas. L'abscisse du point en question est donné par

$$t = \frac{2}{3} \cdot \frac{\gamma^2}{4 D_0 T^n p^m}$$

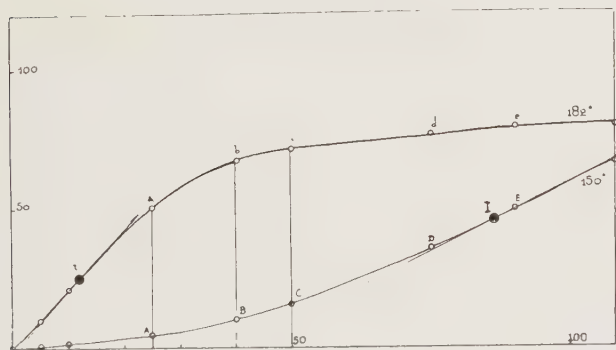


Fig. 24. — Comparaison des périodes initiales de réduction d'un même poids d'oxyde de cuivre à deux températures différentes.

Donc pour les valeurs croissantes de la température absolue T , le point d'inflexion se rapproche de l'axe des volumes. La courbe semble, dans ces conditions, se redresser. En tous cas, la période initiale, qui paraît être d'induction, diminue de plus en plus. En réunissant, à ce propos, les courbes tracées dans des conditions iden-

liques de pression, de masse de produit à réduire, et en opérant à des températures T , variables, nous avons obtenu les résultats que nous présentons sous forme de graphiques. Les enregistrements ont été superposés, et leur combinaison met largement en lumière, l'influence de la température.

Sur la figure 24 on a tracé simultanément les courbes correspondantes à la réduction de 1 gramme d'oxyde de cuivre, de même provenance, à deux températures différentes. A 150° C. la courbe se dessine suivant A B C D E...; à 180° C. elle se transforme selon a b c d e... Les points d'inflexion I et i ont bien des abscisses en rapport avec la température de la réaction.

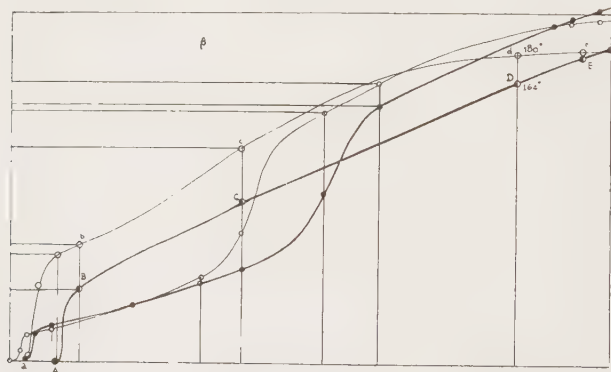


Fig. 25. — Réduction du phosphate d'argent à différentes températures.

De même les ordonnées sont aussi dans le sens de la variation prévue par la théorie; elles diminuent quand T augmente. Enfin, on peut également apercevoir l'adsorption des gaz par les produits solides. Cette dernière est croissante quand T diminue. Nous voyons que la courbe A B C D E... tend vers une direction asymptotique, dont l'ordonnée est supérieure à celle de la courbe a b c d e...

Sur la figure 25 nous avons identiquement le même résultat sur les courbes d'enregistrement de la réduction.

tion du phosphate d'argent. On constate, en effet, que le palier intermédiaire s'affaiblit quand la température s'élève. Ainsi à 180°C ., le composé signalé, a une existence de très courte durée.

Les variations de la pression entraînent des modifications de la vitesse et de la courbe de réduction des oxydes, semblables à celles provoquées par la température.

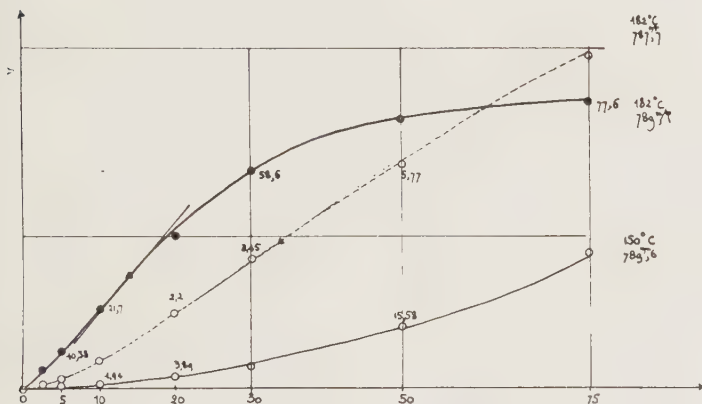


Fig. 26. — Courbes de réduction de l'oxyde d'argent

Sur la figure 26, où j'ai réuni un certain nombre de réductions sur l'oxyde d'argent on voit nettement le point d'inflexion de la courbe faite à 182°C . et 789 mm. de pression se rapprocher de l'axe des volumes, alors que celui de la courbe tracée à 182°C . et 787 mm. 7 s'éloigne. Enfin, sur le même graphique, le rôle de la température est visible; j'ai tracé à 789 mm. une deuxième courbe de réduction faite à 150°C . On note les mêmes influences de la température.

On a conduit deux séries d'expériences comparatives dans le but de mettre, si possible, en évidence les modifications dans la courbe de réduction lorsque on traite

d'une part l'oxyde d'argent en poudre et d'autre part quand on étudie la réduction de l'oxyde initial comprimé sous forme de pastille.

XIX

On dispose une demi-pastille 0 gr. 9310 d'oxyde d'argent dans une nacelle. La température de réduction dans le four est stabilisée à 110° C. La pression d'hydrogène 772 mm. de mercure. (Température du volumètre : 11.5° C.).

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
1	13,3	0,000	1,124
2	53,3	301	1,726
3	88,8	477	1,948
5	137,7	698	2,138
8	177,7	903	2,249
10	195,5	1,000	2,291
13	213,3	113	2,328
17	222,2	230	2,346
21	231,0	322	2,363
28	239,9	447	2,380
32	244,4	505	2,388

Planche VI - Fig. (c).

L'examen des courbes, courbes de réduction et transformée logarithmique, indique une réduction se faisant très rapidement au début. Peu de temps après elle diminue énormément pour être pratiquement très lente environ 30 à 40 minutes après la mise en présence de l'hydrogène. Sur la courbe logarithmique, nous ne rencontrons pas d'anomalie. Quand la réaction semble s'arrêter, on retire la demi-pastille, on constate que son poids

a diminué de 0 gr. 0280. Donc la réduction a été partielle. C'est bien ce que montre la pastille examinée. La réduction s'est faite complètement à la surface, mais à l'intérieure on trouve encore de l'oxyde d'argent non réduit. Ceci confirme ce que nous avons admis au début de notre exposé théorique: les molécules d'hydrogène adsorbées, finissent par former une gaine, si le produit est suffisamment comprimé. C'est le cas ici. Une section de la pastille montre très nettement la progression de la réaction (voir fig. b planche IV).

XX

Dans les mêmes conditions (rigoureusement) on réduit 0 gr. 9330 d'oxyde d'argent identique au premier, mais sous forme de poudre.

Temps 1 — 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
1	0	0,000	
2	8,887	301	0,948
3	17,77	477	1,249
4	31,10	602	1,492
8	75,54	903	1,878
10	97,77	1,000	1,990
13	133,3	113	2,124
17	177,7	230	2,249
22	222,2	342	2,346
28	266,64	447	2,425
35	311,0	544	2,492
40	333,2	602	2,522
45	355,5	653	2,550
50	377,7	698	2,577
59	399,3	770	2,601

Planche VI - Fig. (c)

La courbe c, planche VI, représentative de cette réduction indique une absorption plus grande d'hydrogène. En effet, le produit obtenu est uniformément de même teinte. La réduction se produit dans tout l'oxyde. La courbe logarithmique indique une légère anomalie au départ. La vitesse de réduction est plus faible au début que dans le cas précédent. On peut aussi admettre la présence temporaire du sous-oxyde dans toute la masse. Tandis que, dans le cas précédent, l'hydrogène attaquant la surface, et pénétrant plus difficilement dans toute la masse, moins de substance est en réaction et on a une formation moins grande de sous-oxyde. Cette réaction secondaire était vite éliminée. Du moins elle peut passer inaperçue dans ce cas.

CATALYSE DE LA RÉDUCTION

L'étude de l'action catalytique de divers facteurs permet de mettre en évidence, des résultats importants. Cette recherche, comprise dans le sens général, a été faite en agissant successivement sur un assez grand nombre d'éléments. Les facteurs physiques (température, pression) ont donné lieu à une étude comparative, accomplie au fur et à mesure que nous réalisions des expériences sur divers oxydes. Les catalyseurs chimiques et électriques ont fait l'objet d'une étude spéciale.

Surface

La réaction se faisant par l'interface, il est naturel de penser que si la zone de séparation devient plus grande, la vitesse de la réaction augmente.

Nous avons réalisé plusieurs expériences en utilisant l'oxyde d'argent fraîchement préparé. Nous avons traité

le produit sur des soies de différents numéros allant de 50 à 120. Les expériences de réduction ne montrent alors pas de différences sensibles. Cela tient à ce que le gaz hydrogène diffuse très rapidement dans le granule d'oxyde.

Comme l'indique le tableau et les courbes, l'expérience ne montre pas une augmentation de la vitesse de disparition du gaz.

Nous avons placé, dans des conditions aussi voisines que possible, le même produit tamisé. On réduit un poids sensiblement égal d'oxyde à la même température, à la même pression.

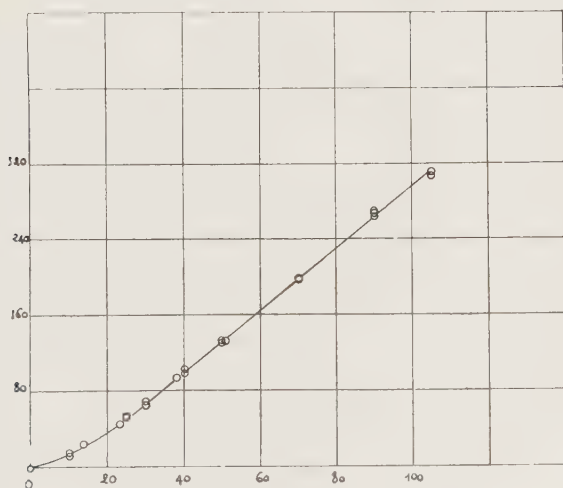


Fig. 27. — Influence de la division du solide sur la réaction.

Les points représentatifs d'états de divisions différentes, se placent sur la même courbe.

La température de réduction étant réglée exactement à 86° C. dans le four. La pression de réglage est de 779 mm.; la température ambiante 13° C.

N° du tamis	Poids d'oxyde	4=40,73 sec.	15,75 sec.	25,75 sec.	40,75 sec.	50,75 sec.	90,75 sec.
50	0,826	14,	23,5	45,	97,	134,	266.
80	0,825	15,2	24,	44,	98	132,	266,
120	0,8190	15,2	24,0	46,	99	133,	267,
	0,8270	14,1	24,	46,3	96,	133,3	266,6

La division mécanique ordinaire ne joue donc pas un rôle prépondérant dans la réduction de l'oxyde d'argent par l'hydrogène (fig. 27). Ce résultat s'est trouvé confirmé dans la suite pour tous les autres corps étudiés.

Métal

Dans les réductions par l'hydrogène des oxydes métalliques nous rencontrons sans cesse le métal comme produit de la réaction. Il apparaît sous forme très dispersée, colloïdale même, dans certains cas.

L'adsorption des gaz sur le métal, entraîne des conséquences importantes pour la marche de la réaction étudiée.

« Un atome de métal à l'interface peut facilement
 « céder un ou plusieurs électrons aux atomes sous-
 « jacents, ce qui correspond à une réduction de l'oxyde
 « du dessous par réaction d'électrovalence. Il peut aussi
 « céder des électrons aux atomes du gaz, ou mettre un
 « certain nombre d'entre eux en commun avec les mo-
 « lécules gazeuses. Il agit comme conducteur. Il peut
 « donc également transmettre les électrons de l'une des
 « phases dans l'autre. Enfin, s'il est chargé électrique-
 « ment, il peut subir et exercer sur les molécules envi-
 « ronnantes toute action électronique et en particulier
 « des adsorptions électrostatiques d'ions. »

Dans ces conditions, toute réduction d'un oxyde métallique est une réaction autocatalytique. Le métal, qui prend naissance, catalyse, par ses électrons qu'il cède volontiers, la réduction. C'est bien ce que nos expériences ont confirmé. On a toujours une courbe qui rappelle celle d'une réaction type du genre autocatalytique: départ plus ou moins lent, augmentation de la vitesse de réaction, point d'inflexion.

Nous avons étudié plus spécialement l'action de l'argent métallique dans la réduction, soit de l'oxyde d'argent, soit des sels de ce métal.

La littérature physique et chimique sur cette question, à notre avis, d'une *importance essentielle*, signale quelques travaux. En présence d'hydrogène, certains auteurs, et plus particulièrement BERTHELOT, pensaient à la formation d'hydrures métalliques, très instables. On avait constaté, également que l'argent métallique catalyse un nombre important de réactions. Cet effet était fonction de la surface.

En outre, certains auteurs, admettent que les molécules d'hydrogène en présence d'eau réagissent plus ou moins facilement sur la surface d'un métal, avec formation d'une couche faite d'ions OH^- et H^+ , plus ou moins mobiles par glissement sur la surface métallique. Dans toutes les réactions étudiées, il y a bien des traces d'eau, soit dans les produits de la réaction, soit aussi, comme on l'a vu, dans l'oxyde même. L'argent métallique est donc capable des réactions d'interface et des phénomènes corrélatifs aux adsorptions hydrolytiques.

C'est aussi la conception de PISARJEWSKI. Pour cet auteur, l'activité catalytique des métaux serait due aux électrons libres de leur surface.

« L'adsorption des gaz par un métal est due aux forces électrostatiques entre molécules et électrons libres de la surface des métaux; les chocs de ces derniers

L'étude comparative de la catalyse au début de la réaction, peut se faire à l'aide de mesures et donne les résultats numériques suivants :

SANS ARGENT MÉTALLIQUE			AVEC ARGENT AJOUTÉ A L'OXYDE		
T	V	$\frac{dv}{dt}$	T	V	$\frac{dv}{dt}$
0	0		0	0	
1			1	1	2,2
2			2	4,4	4,1
3	0,8	0,8	3	8,8	6,7
4	1,6	1	4	17,7	9,3
5	2,8	1,32	5	31,1	19,4
6	4,4	1,45	6	48,8	19,4
7	7	1,72	7	66,6	19,2
8	8,8	2,18	8	79,9	13,5
9	10,4		9	93,3	10,2
10	13,2	3,56	10	102,2	

Pour ajouter de l'argent à l'oxyde soumis à la réduction, on prépare une solution d'oxyde d'argent ammoniacal. On la réduit très lentement par une solution diluée de glucose. Quand la réduction commence et que l'argent apparaît sous forme colloïdale dans le milieu on ajoute de l'oxyde d'argent. Puis on poursuit un instant la réduction. Les grains d'oxyde sont en contact avec des particules d'argent et les fixent. On essore. On lave. En pesant l'oxyde introduit, avant et après le traitement, et à sec, on obtient le poids d'argent déposé sur le produit traité.

Si on compare les courbes logarithmiques des deux réactions (fig. 28), l'une CD, quand la réduction de l'oxyde d'argent déjà vieux se fait seule, l'autre AB, quand on ajoute de l'argent, nous constatons :

1° Que le palier au départ tend à disparaître; la réaction part plus tôt. En effet l'abscisse de A (0,30) est très inférieur à celui de C (0,77).

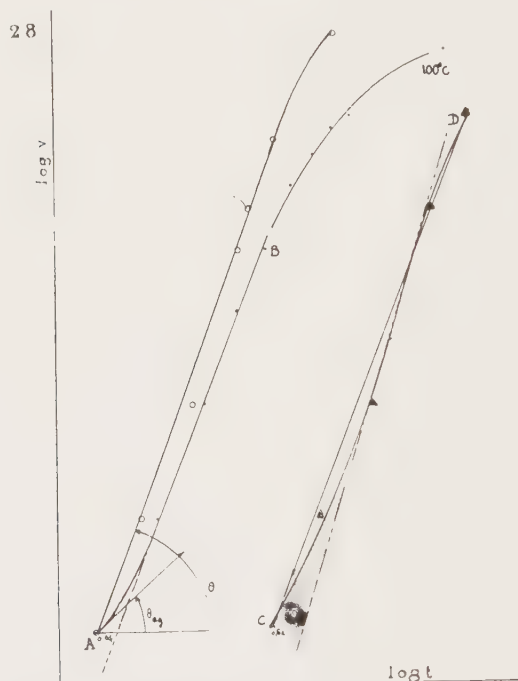


Fig. 28. — Réduction d'oxyde d'argent, catalysée par l'argent.
Comparaison des courbes logarithmiques.

2° Les deux courbes A B, C D, se ressemblent beaucoup. Mais, nous constatons sur A B, et au voisinage de l'origine, pendant très peu de temps, une anomalie. Cela semble signifier l'existence d'un sous-oxyde, extrêmement fugace, mais qui proviendrait d'une réduction partielle due fort probablement à la présence de l'argent métallique ajouté. Dans la réduction normale et qui correspond à la courbe (C. D.) cette anomalie existe aussi et elle présente plus d'amplitude. Ceci conduit à admet-

tre la destruction plus rapide du sous-oxyde du début par la présence d'argent métallique. Ce dernier ionise par catalyse de surface, soit l'eau présente, soit le gaz, et la réduction est plus rapide.

XXI

L'expérience étudie le début de la réaction catalysée par l'argent métallique. Le four, comme précédemment est à 190° C.; la pression de réglage 769 mm. 6; la température ambiante est 15° C. On ajoute environ 0 gr. 10 d'argent métallique.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0.	0		
1	4,4	0,000	
2	4,4	0,301	0,647
3	8,8	477	948
4	17,7	602	1,249
5	31,10	698	492
6	48,8	778	652
7	66,6	845	823
8	79,9	903	903
9	93,3	954	970
10	102,2	1,000	2,009
11	111,1	041	045
12	119,9	079	079
13	124,4	113	094
14	128,8	146	110
15	137,7	176	139
16	142,2	1,204	2,152
17	146,6	230	166
18	151,0	255	179
19	155,5	278	191
20	159,9	301	204
25	173,3	397	238
30	186,6	477	270
40	204,4	602	310
50	217,7	698	337

XXII

On place dans le four à 98° C., 0 gr. 26 d'oxyde d'argent vieux et on y ajoute 0 gr. 09 d'argent métallique. La température ambiante est de 13° C.; le réglage de la pression s'établit à 764 mm. 6.

1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
1	2,2	0,000	0.346
2	6,6	0.301	823
3	11,1	477	1,045
4	15,5	602	191
5	19,9	698	300
6	24,4	778	388
10	41,9	1.000	622
11	44,4	041	647
15	57,7	176	761
17	62,2	230	793
19	66,6	278	823
21	71,1	322	851
24	75,5	380	878
27	79,9	431	903
35	88.8	544	948
50	102.2	1,698	2.009

La catalyse est très sensible dans cette expérience. Comme dans le cas précédent, le palier au départ de la réaction a disparu.

J'ai effectué un grand nombre d'autres essais à des températures variables. J'ai toujours obtenu une accélération sensible. L'argent métallique est donc un catalyseur très important de la réaction hétérogène de réduction des oxydes d'argent par l'hydrogène.

D'une façon plus générale encore, le *métal catalyse* la réduction de son oxyde par l'hydrogène. Cet effet pourrait s'expliquer, comme je l'indique dans un chapitre ultérieur, à l'aide d'une ionisation du gaz sur la surface du métal, suivie d'une préactivation de la molécule d'oxyde en vue de sa réduction.

Silice

Très peu d'études, ont eu pour objet, l'absorption de l'hydrogène par la silice pure. REYERSON⁽¹⁾ trouve que la silice, à la température ordinaire, et aux températures plus élevées, n'adsorbe pas d'hydrogène. Son activité catalytique, pour la réduction de l'oxyde d'argent par l'hydrogène, ne doit pas être très grande.

XXIII

On met 0 gr. 5390 d'oxyde d'argent en présence de 0 gr. 0235 de silice pure. La température du four est réglée à 85° C. La température ambiante est de 15° C.; la pression de réglage dans l'appareil de 786 mm. 4.

(1) REYERSON L. H. — *Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3105.

Temps t = 75 sec.	Volume cc/t ₀	log. t	log. v
0	0		
4	2,2	0,346	0,602
8	4,4	647	903
10	5,3	726	1,000
15	8,8	948	176
20	13,3	1,124	301
25	18,6	270	397
30	23,9	380	477
35	28,8	460	544
40	33,3	522	602
45	37,7	577	653
50	40,0	602	698
55	44,4	647	740
60	48,8	1,689	1,778
80	62,2	793	903
88	66,6	823	944
95	71,1	851	977
140	88,8	948	2,146
160	93,3	969	204
180	97,7	990	255
225	133,3	2,124	352
230	137,7	138	380

La réduction débute assez rapidement. La période d'induction du début paraît plus faible. Mais elle subsiste tout de même encore un peu. La silice ne joue pas le rôle de catalyseur dans la réduction. La réaction demeure très lente.

En comparant avec la réduction de l'oxyde, dans les mêmes conditions, poids: 0 gr. 54 d'oxyde; température de réduction 85° C.; pression du gaz 786,4, on peut se rendre compte sur le graphique où figurent les deux courbes que la silice ne catalyse pas la réaction (fig. 29).

L'examen des mesures sur les courbes mêmes, donne le résultat suivant :

t	v (oxyde seul)	v (avec silice)
4	2,2	1,9
8	4,4	4,1
15	8,8	8,5
20	13,3	13,3
25	18,6	18,5



Fig 29. — Catalyse par la silice.

○ oxyde seul,
● avec silice.

La présence de silice ralentit légèrement la première partie de la réduction. Le début de la courbe a des ordonnées diminuées et passe au-dessous de celle correspondant à l'oxyde seul.

Si on compare les courbes logarithmiques, nous obtenons les deux lignes A B C, pour la réaction avec la silice, et E F G, celle de la réaction seule. L'anomalie au départ est bien plus sensible dans la région A B que dans la partie C D. Donc la présence de silice maintient plus

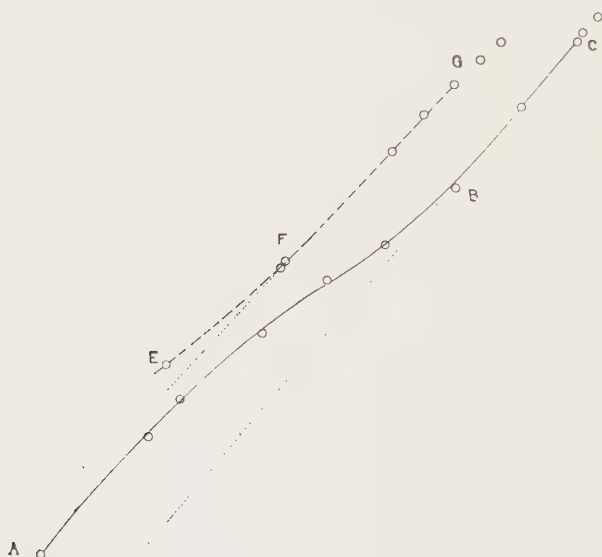


Fig. 30. — Transformée logarithmique des réactions avec silice.

longtemps en formation un produit intermédiaire. Ceci est dû à la propriété pour la silice ⁽¹⁾ d'adsorber les molécules d'eau et en quelque sorte de modifier le mécanisme de réduction à la surface de l'argent. Au contraire, avec l'oxyde frais (E F) cette décomposition se fait très rapidement; le composé intermédiaire a une existence plus brève (fig. 30).

(1) VAN BENMIELEN. — *Z. anorg. Chem.*, t. 13, 1896, p. 233.

E. B. MILLER. — *Trans. Am. Inst. Chem.*, t. 13, 1920, p. 379.

Oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc a été employé comme catalyseur⁽¹⁾. Son action s'est trouvée efficace, dans certains cas (réduction du phosphate triargentique). Dans d'autres exemples (réduction de l'oxyde d'argent), son effet est moins sensible. Pratiquement, dans nos conditions expérimentales, la catalyse demeure faible.

C'est surtout l'action sensibilisatrice de l'oxyde de zinc, qui m'a conduit à envisager la catalyse avec ce composé. Dans l'obscurité du four, son action, n'est pas prononcée. J'ai alors éclairé la nacelle, où l'oxyde en réduction et ZnO se trouvaient mélangés, avec une lampe de Chalonge. L'activation, qui en a résulté n'a pas été importante. J'ajoute que le verre du tube à réaction ne me permettait pas le passage des très courtes longueurs d'onde.

XXIV

On place 0 gr. 7974 d'oxyde d'argent dans la nacelle; on mélange 0 gr. 0568 d'oxyde de zinc. La température du four est de 86° C.; la pression de 786 mm. 4 la température du volumètre de 16° C.

(1) EIBNER. — *Chem. Zeit.*, 35, 53, 1911.

WINTHER. — *Zeit. wiss. Phot.*, 21, 45, 1921.

BAUR et PERRET. — *Chim. Phys.*, 23, 97, 1927.

TAYLOR H. S. et STROTHER C. O. — *Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 586.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc/10	log. t	log. v
0	0		
3	4,4	0,477	0,647
5	8,8	698	948
8	17,7	903	1,249
10,5	22,2	1,021	346
14	31,10	1,146	492
19	44,4	278	647
28	66,6	447	823
38	88,8	579	948
48	111,10	681	2,045
59	133,3	770	124
70	155,5	845	191
82	177,7	913	249
96	199,9	982	300
110	222,2	2,041	346
124	244,4	093	388
138	266,6	2,139	2,425
167	311,0	222	492
200	359,9	301	556

La réaction n'indique pas une activité catalytique bien grande de l'oxyde de zinc au cours de la réduction. La courbe est presque la même. Le produit en expérience ne se réduit pas plus vite.

Vis-à-vis de la réaction de réduction, ZnO se comporte comme un diluant inerte qui absorbe même très peu d'hydrogène, comme on le savait déjà ⁽¹⁾. Au voisinage de 100° C., et plus particulièrement à la température de réduction utilisée de 86° C., cette adsorption est faible.

L'oxyde de zinc peut cependant adsorber H₂O ⁽¹⁾. Dans

(1) GUSTAR, F. HÜTTIG, HANS RÖDLER and HERBERT KITTEL. — *Electron m.*, 29, 942, 9, 1932.

ces conditions, il ne paraît modifier que très légèrement la vitesse de disparition de l'hydrogène. La réaction est semblable à celle obtenue en mélangeant intimement la baryte anhydre en poudre avec l'oxyde d'argent en expérience.

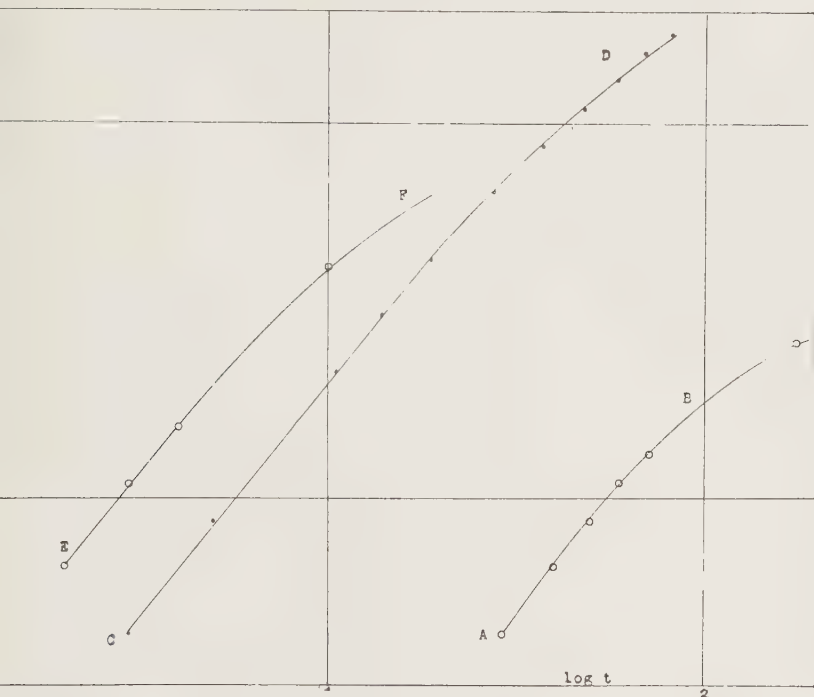


Fig. 31. — Catalyse de la réduction de l'oxyde d'argent par l'oxyde de zinc.

Quand on augmente la portion de diluant, on obtient un accroissement de vitesse initiale. Comme on le constate sur la courbe CD (fig. 31), qui correspond à un pourcentage triple en ZnO . A l'origine cette courbe passe

(1) H. S. TAYLOR et D. V. SICKMANN. — *Am. Chem. Soc.*, t. 54, p. 602, 2, 1932.

au-dessus de la courbe AB qui représente la réduction avec moins de ZnO , et cependant à plus haute température.

ZnO catalyse donc très légèrement la réduction de l'oxyde d'argent, surtout à basse température.

De plus, il ne se produit rien de semblable à la catalyse par l'argent métallique. Il n'y a pas, même à très basse température, formation de sous-oxyde. ZnO , agit surtout comme diluant et accélère la décomposition de l'oxyde inférieur.

XXV

On réduit 0 gr. 6365 de phosphate d'argent en présence de 0 gr. 1620 d'oxyde de zinc; la température du four est de 120°C .; la pression est de 790 mm.; la température du volumètre est de 24°C .

Temps 1 = 75 sec.	Volume $\text{cc}/_{10}$	log. t	log. v
0	0		
2	0		
5	4,4	0,698	
7	17,7	0,845	0,647
10	35,5	1,000	1,550
14	75,5	1,146	878
23	124,4	361	094
30	142,2	477	152
40	155,5	602	191
51	168,8	707	227
63	182,1	799	260
75	195,5	875	291
80	199,9	903	300
100	222,2	2,000	346
160	231,0	041	363
180	288,8	255	460
200	297,7	301	477
250	306,6	397	486

En présence d'oxyde de zinc, le palier, correspondant au composé intermédiaire rouge, disparaît. L'oxyde de zinc, qui cependant absorbe fort peu d'hydrogène, est capable de précipiter la première phase de la réduction du phosphate d'argent.

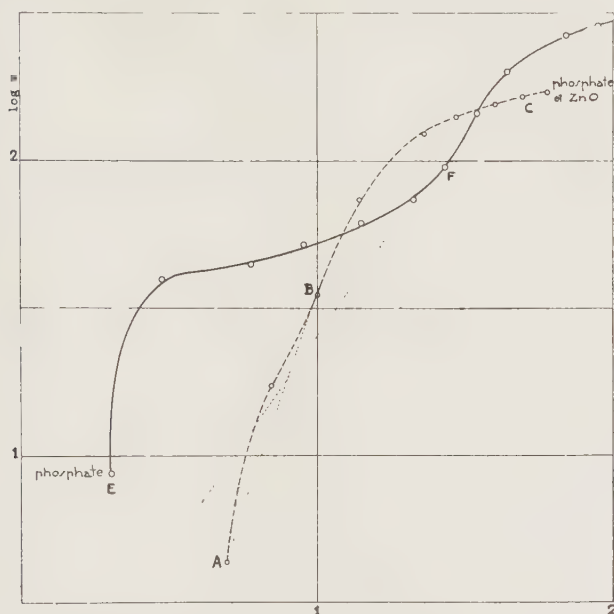


Fig. 32. — Catalyse de la réduction du phosphate d'argent par l'oxyde de zinc.

L'action de ZnO , se traduit par une disparition du premier palier.

Sur les courbes logarithmiques, on constate que la partie (E F) de la courbe du phosphate seul diminue notablement et donne, quand le produit est mélangé à de l'oxyde de zinc, une région (A B), moins accentuée, moins déformée.

(1) F. E. T. KINGMAN. — *Trans. faraday. Soc.*, 27, 654, 61, 1931.

Ce résultat peut être interprété en admettant une photolyse de l'eau d'interposition accentuée par la présence de l'oxyde de zinc. La dissociation résultante active la réduction du composé intermédiaire signalée au cours de la réduction du phosphate d'argent.

XXVI

On place dans le four 0 gr. 6135 de pyrophosphate d'argent et 0 gr. 2850 d'oxyde de zinc. La température du four est de 115° C. ; la pression d'hydrogène 791 mm. ; la température du volumètre est de 24° C.

Temps t = 75 sec.	Volume cc / ₁₀	log. t	log v
0	0		
1	0	0,000	
3	4,4	477	0,647
7	26,6	815	1,425
10	84,4	1,000	926
15	217,7	176	2,337
18	244,4	255	388
40	266,6	602	425
55	271,0	740	433
89	283,8	949	460
113	311,0	2,053	492
130	333,2	113	522
170	404,3	230	2,606

Dans cette expérience, la catalyse par ZnO, conduit à des observations différentes des précédentes :

1° Le palier de départ diminue. En effet, les courbes obtenues directement le montrent bien. De même, le

point A, est d'abscisse inférieur au point C sur la courbe logarithmique.

2° La déformation qui résulte de l'existence du composé intermédiaire, dans la réaction, est plus prononcée avec l'oxyde de zinc. C'est un résultat contraire aux précédents.

Ici, au cours de la réaction, il prend naissance du phosphate biargentique, de l'argent, et de l'acide métaphosphorique. Il y a des traces d'eau, mais c'est surtout l'acide métaphosphorique qui joue un rôle important dans cette phase de la réaction. La réaction d'ionisation, étudiée dans tous les cas précédents passe au second plan. Quand on ajoute ZnO , ce dernier agit comme diluant et peut adsorber de l'acide métaphosphorique. Il ralentit donc la réduction du composé intermédiaire.

En résumé :

L'oxyde de zinc mis en présence du produit à réduire :

a) catalyse la réduction de l'oxyde d'argent. L'augmentation de vitesse de réaction est assez faible dans les conditions expérimentales où j'ai opéré. Le mécanisme de la photolyse de l'eau peut expliquer ce phénomène.

b) catalyse la réduction du phosphate d'argent. Il diminue beaucoup la durée d'existence du phosphate diargentique, produit intermédiaire dans la réaction. Ce mécanisme s'explique aussi par une dissociation accentuée de l'eau d'interposition. L'oxyde de zinc peut aussi, réagir sur l'acide phosphorique qui prend naissance et le retenir;

c) Il ne catalyse pas la réduction du pyrophosphate d'argent.

Dans notre étude nous mettons en évidence, au cours de la réduction, une parcelle de métal au contact plus ou moins intime de son oxyde, selon les circonstances de

formation. Nous avons également, dans le cas des oxydes, de l'eau présente. Nous remplissons les conditions d'existence d'une pile photovoltaïque microscopique. Il est naturel d'expliquer une partie de la catalyse par les résultats connue sur les cellules photolytiques.

Nous avons vu l'influence catalytique de l'eau. De plus, et parallèlement à la conception de BAUR, l'eau devient capable, par libération ou décalage d'un électron, de réactions moléculaires. Et on peut aussi admettre, comme l'indique AUDUBERT⁽¹⁾, une déformation de la molécule d'eau, par attraction électrostatique au voisinage du métal; et une dissociation possible. On peut même supposer cette déformation en l'absence de photosensibilisateur et on ne considère uniquement le cas possible lorsque les molécules sont dans « un champ d'*adsorption* ou fixées par des micelles colloïdales, de grosses molécules ou simplement une paroi ».

Cette conception est confirmée par les expériences de catalyse que nous avons réalisées.

J'ai déjà, au long des observations faites dans la réduction de l'oxyde d'argent, signalé l'importance de l'âge de ce dernier. Quand il est jeune, par suite quand il est supposé contenir davantage de molécules d'eau interposée, il donne une réduction plus facile. Très desséché, conservé longtemps sous cloche sulfurique, la réaction est plus difficile.

J'ai comparé quelques essais effectués sur des oxydes contenant des quantités variables d'eau. L'oxyde d'argent sec se réduit moins facilement dans tous les cas.

Avec l'oxyde de nickel préparé de deux façons :

- a) au départ du nitrate et par calcination,
- b) et obtenu par Ni (OH)_2

(1) AUDUBERT. — *Conf. Act. Scient.*, XXX, 1931, p. 45.

les résultats sont remarquables. Au départ du nitrate, suivi de calcination, l'eau d'interposition s'élimine et on rencontre une réaction extrêmement lente. En utilisant l'hydroxyde, on obtient des vitesses de réduction plus rapides.

J'ai retrouvé ces résultats dans le cas de l'oxyde de cuivre, et j'ai effectué avec ce dernier quelques essais qualitatifs complémentaires, exposés plus loin, dans le but de mettre en évidence les conditions favorables à l'existence de l'hydrure du métal.

La lumière provoque une préactivation importante à la réduction des produits réductibles. Aussi, j'ai observé que, soit l'oxyde d'argent, soit surtout le phosphate d'argent, préalablement insolés pendant plus d'une heure donnaient des courbes de réductions différentes. Avec le phosphate d'argent le fait est très visible et avec une insolation importante (plusieurs jours) on pouvait faire disparaître, en partie au moins, le palier correspondant au composé intermédiaire.

Champ électrique

Le champ électrique peut avoir une action importante sur la vitesse de réaction, d'un solide sur un gaz. La vitesse de disparition de ce dernier peut être modifiée.

a) Dans le système hétérogène considéré la réaction s'amorce à l'interface — solide gaz. En première approximation, si cette surface est sensiblement horizontale, le champ électrique, aura pour effet, soit d'accélérer, soit de retarder le bombardement de l'interface par les molécules et les ions d'hydrogène, c'est-à-dire de modifier la vitesse de réaction. Si, parmi les molécules de gaz, il y a quelques ions, provenant d'une ionisation partielle, ces derniers auront en outre une attraction électrostatique importante.

b) De plus, on a admis que les adsorptions du genre électrostatique se produisent sur les pointes⁽¹⁾ et les arêtes du produit solide, qui n'est pas rigoureusement séparé du gaz par une interface régulière. Dans ce cas

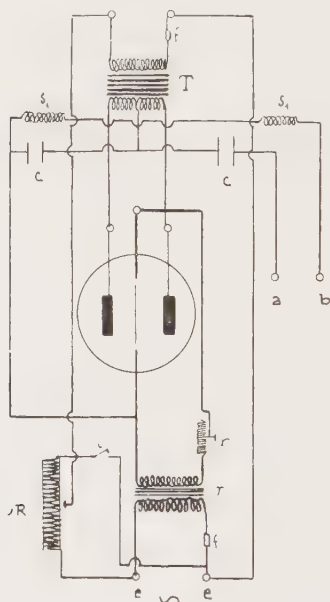


Fig. 33. — Générateur de tension constante.

les molécules adsorbées se repoussent et dans l'intervalle le gaz pénètre plus facilement, cela correspond alors à une vitesse de disparition du gaz encore plus grande.

Nous effectuons les expériences avec du phosphate triargentique. C'est le produit qui a donné les courbes les

(1) De BOER H. J. et CUSTERO J. F. H. — *Phys. Chem.*, 1934, 25, B-237

COPEAUX, H. PERPERCT et R. HOEART. — *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, p. 141.

meilleures: il se réduit aux environs de 110° C. que notre dispositif conserve avec fidélité; il donne un composé intermédiaire, assez instable, sur lequel le champ électrique peut exercer une influence sensible, soit au cours de sa formation ou de sa réduction ultérieure.

L'étude d'un champ électrique a été réalisé de la façon suivante :

1° On a construit, d'après le schéma ci-contre un générateur de tension électrique constante. Le courant alternatif 110 volts du secteur est reçu aux bornes e. Un premier transformateur T, et un réhostat de réglage r, sert au chauffage du filament d'une lampe bi-plaque.

Le transformateur T', à point milieu, branché sur les deux plaques, alimente le circuit symétrique qui comprend deux condensateurs C, et deux selfs S₁. La différence de potentiel obtenue est sensiblement constante, et on l'utilise entre les bornes a et b. Ce montage réalisé nous a donné des différences de potentiel allant de 0 à 400 volts. Il est naturellement possible d'utiliser cette construction pour obtenir, en modifiant convenablement les éléments des tensions bien supérieures (1).

2° Des fils bien isolés, mettent en communication les bornes a et b, du générateur de tension, avec les bornes A et B, logées dans le bouchon spécial de notre tube laboratoire. Nous avons, pour ces expériences, fait fabriquer un bouchon supportant deux amenées de courant.

Les deux arrivées α et β sont en tungstène (fig. 34).

Pour placer notre corps à réduire dans un champ aussi constant que possible, nous avons fabriqué une nacelle en argent, que nous relions à B, en assurant le contact

(1) Ce montage nous a été indiqué par M. MENDOUSSE, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences d'Alger, que je remercie cordialement.

dans les meilleures conditions possibles. Un petit ressort placé dans le fond de la nacelle maintient celle-ci contre la pointe de platine B (fig. 35).

Dans la nacelle, on ménage une partie centrale à l'aide de deux lamelles d'amiante en feuille, on place dans le

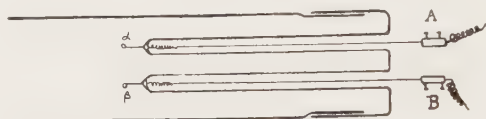


Fig. 34

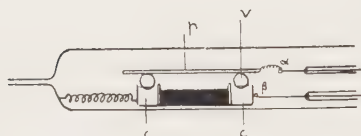


Fig. 35

centre le produit à réduire. Dans les deux petits compartiments *c, c* des côtés, on dispose de la baryte anhydre en poudre. Sur cette dernière deux petits morceaux de baguette de verre. La borne *a* est reliée par un fil souple à une plaque d'argent qui repose sur les deux bouts de verre. On réalise ainsi, une chambre dans laquelle nous pouvons avoir un champ électrique sensiblement constant.

XXVII

On met en expérience 0 gr. 4715 de phosphate d'argent. La température du four est réglée à 110° C., la pression de l'hydrogène 791 mm. 5 ; la température ambiante est de 17° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume en cc/10	log. t	log. v
0	0		
3	4,4	0,477	0,647
5	8,8	698	948
8	17,7	903	1,249
10	35,55	1,000	550
11	44,43	041	647
13	75,54	113	878
15	93,32	176	970
18	106,66	255	2,027
26	115,54	414	062
31	119,99	491	079
40	128,87	602	110
47	157,76	672	139
57	155,53	755	191
65	177,75	812	249
71	199,96	851	300
78	222,20	1,892	2,346
85	239,98	929	380
93	257,75	968	411
99	266,64	995	425

Planche VII.

Le phosphate est placé au centre de la nacelle en argent. On relie la lame d'argent au potentiel positif de la source de tension ; la nacelle est reliée au pôle négatif. On applique une tension constante de 200 volts, pendant toute la durée de l'expérience.

XXVIII

Les conditions expérimentales sont identiquement celles de l'expérience précédente: température du four 110° C., poids de phosphate d'argent 0 gr. 4715, pression de réglage de l'hydrogène 791 mm. 5, température ambiante 17° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc 10	log. t	log. v
0	0		
1	4,4	0,000	0,647
3	13,3	477	1,124
4	22,2	602	346
6	53,3	778	726
7	71,1	845	851
11	88,8	1,044	948
17	97,7	230	990
27	111,1	431	2,045
35	124,4	544	094
42	142,2	623	152
48	177,7	681	249
50	191,0	698	281
59	239,9	770	380
66	262,2	819	418
78	279,9	892	447
90	288,8	1,954	2,460

Planche VII

La tension électrique appliquée est de 300 volts.

XXIX

Le même poids de phosphate d'argent, 0 gr. 4715, est mis en expérience dans les mêmes conditions expérimen-

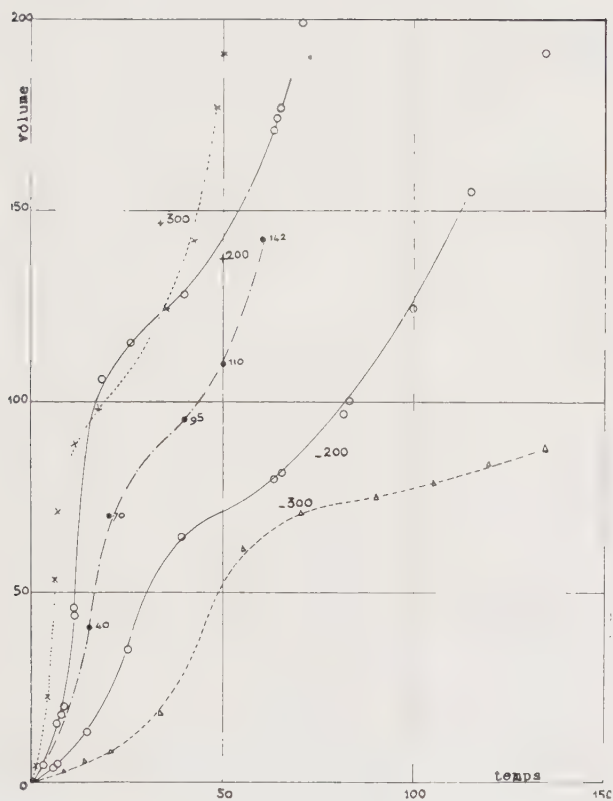


PLANCHE VII

Courbes de réduction du phosphate d'argent
catalysées par le champ électrique.

tales, même pression: 791 mm. 5, même température ambiante: 17° C.; même température de réduction 110° C.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc. ¹⁰	log. t	log. v
0	0		
5	4,4	0,698	0,647
15	13,3	1,176	1,124
22	22,2	342	346
25	35,5	397	550
27	44,4	431	647
30	53,3	477	726
50	71,1	698	851
74	88,8	869	948
82	97,7	913	990
89	106,6	949	2,027
99	124,4	995	094
106	137,7	2,025	139
110	146,6	041	166
115	155,5	060	191
127	177,7	103	249
135	191,0	2,130	2,281
150	217,7	176	337
160	226,6	204	:55

Planche VII

On applique toujours la tension de 200 volts, mais on inverse les connexions: la nacelle est au pôle plus; la lame est au pôle négatif.

XXX

Même dispositions expérimentales.

La tension appliquée est de 300 volts.

Temps 1 = 75 sec.	Volume cc.	log. t	log. v
0	0		
6	4,4	0,778	0,647
20	8,8	1,301	948
29	13,3	462	1,124
34	17,7	531	249
41	31,1	612	492
46	44,4	662	647
55	62,2	740	793
70	71,1	845	851
90	75,5	954	878
105	79,9	2,021	903
119	84,4	075	926
134	88,8	127	948
167	102,2	222	2,009
190	111,1	278	045

Planche VII

Pour deux tensions égales et de signes contraires l'anomalie logarithmique correspondante à l'existence du phosphate intermédiaire est sensiblement la même. Elle augmente cependant très légèrement quand la nacelle est au pôle négatif, ce qui indique une neutralisation des ions par la nacelle elle-même.

Sur le graphique d'ensemble (fig. 36) sont dessinées les différentes courbes logarithmiques. Nous constatons :

1° Quand on opère sous une tension constante de 200 volts, la nacelle étant au pôle négatif, si on inverse le sens de la différence de potentiel, nous obtenons deux courbes, semblables, mais, l'une en retard sur l'autre. De plus la partie de la courbe correspondante à la formation et à la décomposition du produit intermédiaire à une pente plus faible. Dans ces conditions, lorsque la lame d'argent est au pôle négatif, la réaction est bien plus lente.

2° Quand la tension augmente, le phénomène s'accroît : accélération très sensible, quand la nacelle est au pôle négatif (tension +300), et ralentissement dans le cas contraire. Les courbes tracées indiquent qu'il n'y a pas

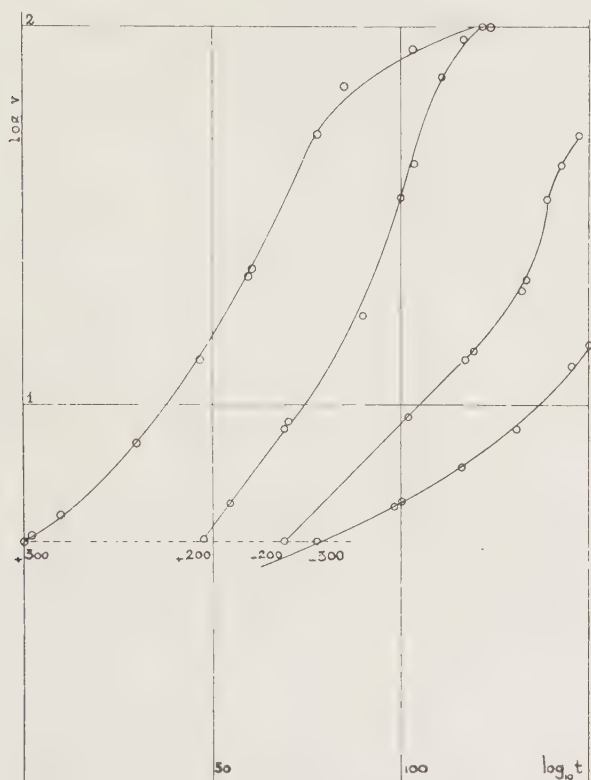


Fig. 36. — Réduction du phosphate d'argent dans le champ électrique. Courbes logarithmiques.

proportionnalité dans les deux phénomènes; l'accélération du premier cas ne correspond pas exactement au ralentissement observé dans le second. Dans les conditions de ce ralentissement, la réaction diminue de vitesse, mais très peu. Et, cela s'explique, si on attribue aux ions

H^+ du gaz une part active dans la réaction. Quand la nacelle est au pôle négatif une augmentation de tension correspond à une attraction plus grande, un bombardement plus intense à la substance par les ions H^+ ; mais quand le montage inverse est réalisé, ces ions sont attirés par la plaque. Une tension plus grande modifie peu, les ions tombant sur la nacelle.

Ce phénomène est surtout net au début de la réaction, époque où les ions peuvent intervenir sur l'interface, avant que l'adsorption du gaz sur le solide formé commence à se manifester sensiblement.

A l'époque initiale, si on désigne par w la vitesse de disparition du gaz, w est le volume qui disparaît pendant l'unité de temps. Si on établissait une différence de potentiel dE , la variation de vitesse est en première approximation proportionnelle à la vitesse existante, et à la variation de potentiel dE .

On écrit :

$$dw = k.w. dE$$

la variation instantanée de la vitesse est proportionnelle à la vitesse existante et à la variation d'attraction électrostatique provoquée par la variation du champ électrique.

On déduit de cette égalité :

$$\frac{dw}{w} = k. dE$$

$$w = B e^{A.E.}$$

On a donc pour la vitesse

$$\frac{dv}{dt} = B e^{A.E.}$$

Dans nos expériences, la nature inconnue de l'interface nous permet d'envisager une exponentielle légèrement déformée comme courbe de représentation de la vitesse initiale en fonction de la tension E appliquée.

Nous trouvons :

<u>tension</u>	<u>vitesse initiale</u>
— 300	0,7
— 200	0,9
+ 200	2,5
+ 300	4,4

Ces valeurs expérimentales s'accordent assez bien avec l'expression :

$$1,68 e^{34,5 \cdot 10^{-4} E}$$

ou E désigne la tension prise avec le signe conventionnel adopté. Voici la comparaison :

<u>tension</u>	<u>expérience</u>	<u>calcul</u>
— 300	0,7	0,61
— 200	0,9	0,85
+ 200	2,5	3,2
+ 300	4,4	4,61

Si on examine l'ensemble des courbes construites en coordonnées logarithmiques, nous constatons, que les altérations correspondantes à l'apparition et à la destruction du phosphate biargentique sont semblables.

Quand on opère sous une tension de sens donné, le phénomène dure le même temps et présente la même ampleur.

Nous constatons aussi que la modification, est plus forte et de plus grande durée, quand on inverse la tension, et qu'on lui affecte le signe moins, c'est -à-dire le pôle négatif étant en relation avec la plaque d'argent.

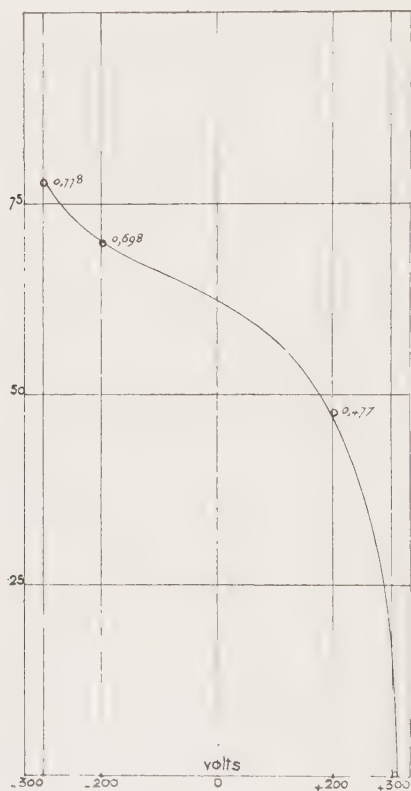


Fig. 37

La *première phase* de la réaction est ralentie et perd de son importance quand la nacelle est au pôle positif.

Dans l'étude de l'action catalytique du champ électrique nous observons, pour un même volume disparu, des temps différents selon la tension appliquée.

Nous avons comme résultats, pour la valeur du temps nécessaire à la disparition d'un volume v , au début de l'expérience.

Pour $v=0^{\text{cc}}444$ on aura comme logarithme du temps t :

<u>E (tension)</u>	<u>log. t</u>
+ 300	0,00000
+ 200	0,47712
— 200	0,69897
— 300	0,77815

La courbe construite avec E (tension comme abscisse et $\log t$ comme ordonnées) se présente sous la forme indiquée (fig. 37).

L'examen de cette ligne indique une représentation analytique possible

$$\log t = \frac{k (a - E)}{(E - c) (E + b)} .$$

Cette courbe présente bien deux asymptotes verticales, pour $x = c = -b$. De plus elle s'annule pour $E = a = 300$. On remarque en outre que c , a une valeur très voisine de $a = 300$. On peut calculer sensiblement les coefficients à l'aide des valeurs numériques lues sur la courbe rectifiée :

$$\log t = \frac{k (300 - E)}{(E - c) (E + b)} .$$

Tout calcul fait, on peut écrire, sensiblement :

$$t = e^{\frac{A (a - E)}{(E - c) (E + b)}} .$$

formule dans laquelle t indique le temps nécessaire à la disparition d'un même volume $V = 0,444$. Au début

de la réaction; et où E indique la différence de potentiel constante que l'on établit aux bornes des deux lames d'argent, comptée, conventionnellement avec son signe.

A l'origine, si nous considérons une très petite variation finie ΔV du volume, nous voyons que la vitesse de disparition du gaz par unité de temps peut se mettre sous la forme $\frac{\Delta V}{dt}$ aux infiniments petits du second ordre près.

On peut calculer la vitesse :

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = k \cdot E^2 \cdot e^{\frac{1}{2} (E)}, F(E)$$

Le coefficient B de la formule simplifiée peut s'expliquer

$$B = k \cdot E^2 \cdot F(E).$$

$F(E)$ étant une fonction de la tension de forme analytique variable avec le système étudié.

ESSAI D'INTERPRÉTATION THÉORIQUE DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS

Je crois pouvoir donner une explication de tous les phénomènes observés au cours de ce travail. Les conceptions décrites peuvent constituer un moyen *commode*, d'exposition de tous mes résultats.

Soit un oxyde ou un sel métallique quelconque. Pour réduire ce composé il faut substituer au métal M dans la molécule un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Donc, la première condition de ce remplacement doit être, nécessairement, un « **relachement** » de la liaison électronique qui relie le métal considéré au restant de la molécule. Ceci constitue une « **préactivation** » de la molécule, activation qui la dispose à être réduite.

Raisonnons sur l'oxyde d'argent.

Ce composé présente la constitution suivante. Au tétraèdre électronique de l'oxygène dans sa forme normale sont attachés par covalence deux atomes d'argent en 1 et 2, le long d'une arête commune. Les deux autres sommets a, et b, sont occupés par les deux doublets restants de l'oxygène (fig. 38).

Chauignons l'oxyde d'argent. A température élevée s'annonce une dissociation thermique qui a tendance à relacher les covalences 1 et 2. Chaque atome d'Ag cherche à quitter l'édifice en emportant sa charge. La molécule Ag_2O est facilement réductible. A haute température, les atomes H, remplacent facilement Ag. Les deux liaisons 1 et 2 se rompent simultanément.

Etudions alors, la réduction à faible température ou à température assez basse. Dans ce cas la dissolution ther-

mique est faible : le produit se réduit plus difficilement. La réaction est plus lente (l'expérience confirme le fait).

On peut alors concevoir, à *faible température*, un moyen complémentaire capable de relâcher la covalence de l'argent en 1 et en 2.

Cet effet sera attribué aux ions H^+ , autour de l'oxyde Ag_2O . Privés de leurs électrons ces ions vont jouer le rôle « *d'accepteurs* » et vont aller se placer aux sommets

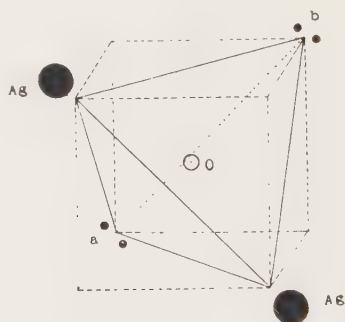


Fig. 38. — Molécule d'oxyde d'argent

a et b, qui renferment deux doublets. L'effet qui peut résulter de cette fixation d'ions H^+ en a et b est le suivant :

1° Il y a très peu d'ions H^+ présents.

Dans ce cas un ion H^+ vient en a. Le proton a pour effet d'exercer une répulsion sur le noyau positif central de l'oxygène. Ce dernier se rapproche du plan 21 b et par suite se rapproche de l'arête 1, 2 et des sommets 1 et 2. Ce noyau provoque en se rapprochant la répulsion des noyaux de l'argent placés en 1, et en 2. Il y a donc relâchement simultané des deux liaisons. Ce relâchement est faible. Et il peut très bien subsister quel-

que moment. Le composé, apte à se réduire, qui prend naissance est alors: $\text{Ag}_2\text{O} (\text{H}^+)$ ⁽¹⁾.

2° Il y a beaucoup d'ions H^+ . Dans ce cas, les deux sommets a et b sont occupés par des ions H^+ . La répulsion du noyau central de O est plus grande et se fait suivant une direction perpendiculaire à l'arête 1,2. La répulsion simultanée sur 1,2 est plus grande. Le relâchement de la covalence est plus fort. Le produit se réduit.

Donc, les ions H^+ *activent* la molécule et permettent sa réduction à température assez faible. Tout notre travail nous a confirmé dans cette idée. La catalyse de la réduction s'explique entièrement en donnant aux ions H^+ présents la capacité de provoquer, comme je l'indique, l'activation de la molécule par relâchement de covalence, consécutive à une répulsion électrostatique de noyaux atomiques.

A une même température l'oxyde d'argent frais, qui renferme des traces d'eau, par suite des ions H^+ va se réduire plus vite que l'oxyde d'argent vieux qui renferme une moins grande partie d'eau et d'ions H^+ . (De plus, le composé instable du début de l'activation, va être plus visible avec l'oxyde vieux, car il y a moins d'ions H^+). (Voir toutes nos expériences à ce sujet).

Phosphate d'argent

On peut admettre pour formule du phosphate triargentique le schéma ci-contre. Aux sommets 1', 2', 3', du tétraèdre du phosphore on admet les groupes O-Ag (fig. 39).

(1) Ce produit peut aussi s'écrire $2 \text{Ag}_2\text{O} (\text{H}^+) \longrightarrow \text{Ag}_4\text{O}$, H_2O il correspond au sous-oxyde d'argent.

Pour faciliter la réduction il faut donc une déformation électrostatique qui s'exerce vers l'un des sommets 1', 2', 3'.

A) Il y a beaucoup d'ions H^+ . A température assez basse, les ions viennent en 1, 2, 3, il y a déplacement du noyau de O vers P. A son tour P se déplace dans l'axe tétraèdre et il y a relâchement simultané des 3 Ag par action simultanée sur les trois groupes O-Ag.

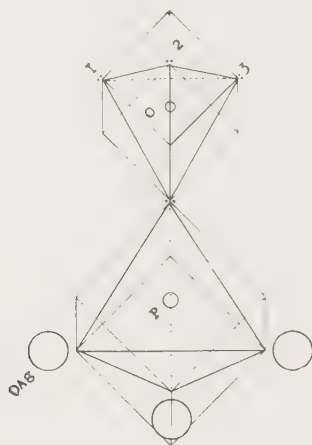


Fig. 39. — Molécule de phosphate d'argent

2° Il y a peu d'ions H^+ . Dans ces conditions on aura un seul des sommets 1, 2, 3, occupé, ou bien deux sommets.

a) Quand un ion H^+ vient en 1, par exemple, il repousse le centre O, mais d'une façon dissymétrique. La répulsion de O sur P est aussi exercée d'une façon dissymétrique et P. se rapproche de l'un des groupes O-Ag. Il y a donc relâchement d'une seule covalence. Et quand la réduction se produit, on aura formation d'un composé réduit PO_4Ag_2H .

Le même mécanisme peut expliquer les courbes logarithmiques donnant les débuts de la réduction.

Quand il y a très peu d'ions H^+ , on peut en début avoir $PO^4 Ag^3 (H^+)$, c'est-à-dire: $P^2O^7 Ag^6 H^2O$, composé instable. On l'a mis en évidence dès l'étude analytique de notre travail. Quand l'ionisation augmente, la réduction tend à supprimer le composé intermédiaire.

Pour étudier la catalyse de la réduction à basse température on est conduit à étudier l'équilibre des ions H^+ dans le milieu.

a) Eau. — L'eau présente donne des ions H^+ . Donc se trouve être un catalyseur de la réaction.

b) Métal. — Le métal donne beaucoup d'ions H^+ . Il y a ionisation soit de l'eau présente, soit du gaz, comme le signale A. GILLET et N. ANDRAULT DE LANGERON ⁽¹⁾.

Le métal est donc un catalyseur important.

c) Champ électrique. — Ce dernier agit sur les ions H^+ . Il modifie leur concentration. Il demeure capable de changer le sens de la réaction avec le sens de son action sur les ions H^+ présents dans le milieu.

Tout au cours de mon travail, et plus particulièrement dans ce chapitre où j'ai essayé un essai d'explication de la catalyse de la réduction des oxydes par l'hydrogène, j'ai admis implicitement un mode de liaison: la covalence. L'accrochage des électrons de deux atomes pouvant se produire à cause de la divergence de l'un quelconque des nombres quantiques. Plus particulièrement du spin.

Je rejoins, de cette façon de voir, des auteurs actuels pour lesquels existe :

(1) A. GILLET et N. ANDRAULT DE LANGERON. — *Act. Sc. et Ind.*,
« Les colloïdes et la couche de passage », 1933.

« Une difficulté présente dans les théories actuelles
« qui ne semblent pas prévoir la transformation d'une
« liaison de covalence (homopolaire) en une liaison
« d'électrovalence (hétéropolaire). Les auteurs pensent
« que la liaison est unique, non électrovalente, qui subit
« des perturbations en passant de la forme la plus pro-
« noncée (H^2) jusqu'à l'attraction électrostatique (liai-
« son ionique) et que l'union chimique consiste toujours
« dans le couplage des atomes, à l'aide d'électrons entrant
« par couple de spins opposés dans la formation de
« groupes d'électrons moléculaires. » ⁽¹⁾

(1) HIMTER R. F. et SAMUEL R. — *Chem. Soc.* 1934, p. 1180.

NOTE

La théorie exposée au chapitre précédent peut aussi donner l'explication de la formation d'hydrure métallique au cours de la réduction. J'ai fait l'expérience pour le cas du cuivre. Un courant d'hydrogène purifié passe sur de l'oxyde de cuivre placé dans une nacelle à l'intérieur d'un tube de pyrex contenu dans un four. On y place aussi une deuxième nacelle contenant de la baryte anhydre. La réduction a lieu à 150°C . On recherche le cuivre qui s'est déposé sur la baryte à l'aide du diethyldithiocarbamate. Si l'oxyde de cuivre provient de la calcination de l'azotate de cuivre, la baryte ne renferme pas de trace de Cu et la réduction est pénible. Au contraire, si on utilise $\text{Cu}(\text{OH})_2$ desséché, on a une teneur en cuivre très appréciable déposé sur la baryte. Donc la présence d'ions H^+ , apportés de ce cas par l'eau, interposée, est indispensable à la formation d'hydrure ou, tout au moins, au transport du cuivre réduit sur la baryte anhydre placée à l'autre extrémité du tube.

CONCLUSIONS

Dans le travail précédent j'ai étudié la réduction par l'hydrogène de différents composés (oxydes, sels).

a) J'ai conduit un calcul approximatif qui m'a permis d'obtenir une équation différentielle du phénomène. L'intégration approchée par développement en série donne une expression analytique de la courbe de réduction. L'étude mathématique de la solution proposée met en évidence les principaux caractères expérimentaux rencontrés dans la suite (autocatalyse: point d'inflexion; induction ou pseudo-induction au départ de la réaction). En outre, comme les courbes expérimentales enregistrées suivent constamment la cinétique de la réaction, j'ai pu par l'étude de leurs transformées logarithmiques, indiquer, dans le cas spécial étudié, un moyen de résolution des intégrales Euleriennes de seconde espèce pour une valeur quelconque de la limite supérieure de la variable.

b) J'ai pu suivre automatiquement la phase gazeuse. J'ai enregistré ses variations de volume, la pression restant constante, grâce à une modification de l'appareil type décrit par A. A. GUNTZ. Cet instrument doit rendre des services très *importants* en physico-chimie. De construction facile, il est stable, fidèle. Il demeure capable de suivre les réactions même les plus rapides (de quelques heures à une demie heure).

c) L'étude de l'oxyde de cuivre a donné quelques formules numériques approchées de la réaction de réduction. J'ai calculé l'adsorption de l'hydrogène par le cuivre métallique, issu de la réduction. J'ai montré qu'à une température inférieure à 180° , il peut se former un sous-

oxyde au début de la réaction. De plus, et qualitativement, j'ai essayé de mettre en évidence l'hydrure de cuivre susceptible de prendre naissance dans certaines conditions.

d) Une étude identique, mais plus succincte, à cause de la température de réduction élevée que mon four devait réaliser a été faite avec l'oxyde de plomb. J'ai calculé l'adsorption du plomb réduit pour l'hydrogène à 240° C.

e) J'ai poursuivi une étude aussi complète que possible de la réduction des sels d'argent. L'oxyde d'argent a donné lieu à de nombreuses déterminations. Calcul de l'adsorption de l'hydrogène par l'argent réduit, à différentes températures. Calcul de l'expression analytique approchée de nombreuses courbes.

f) J'ai déterminé la valeur de l'énergie d'activation dans bien des cas. J'ai montré le rôle *important* de traces d'eau présentes dans l'oxyde, aussi bien pour la vitesse de la réduction de l'oxyde que pour la nature de l'argent métallique obtenu. L'eau est indispensable à la formation d'argent réduit colloïdal.

g) La réduction du phosphate triargentique m'a permis de mettre en évidence le phosphate diargentique et de montrer l'importance de cette réaction pour la préparation de l'argent colloïdal. J'ai fait une étude de l'équilibre.

h) Le pyrophosphate observé a donné lieu à des remarques semblables. J'ai pu mettre en évidence le pyrophosphate acide.

i) L'oxalate d'argent donne une réduction à température voisine de celle de sa décomposition.

j) J'ai ensuite observé la catalyse de la réaction hétérogène. J'ai fait varier: la température de la réaction,

la pression (variations très faibles) et j'ai noté les accélérations résultantes.

k) La division des produits ne provoque pas une modification très sensible de la vitesse. Pratiquement l'état de division (grains plus ou moins gros et homogènes) ne joue pas un grand rôle dans la réaction même.

l) J'ai aussi observé l'effet de la compression et la réduction de pastilles d'oxyde d'argent. J'ai mis en évidence le rôle de l'eau tout au cours de la réaction.

m) J'ai montré l'influence *capitale* de l'argent métallique, employé comme catalyseur de réduction.

n) L'action de ZnO est faible, ou nulle. La catalyse est pratiquement sensible dans la réduction du phosphate d'argent.

o) Le gel de silice ne présente aucune propriété catalytique dans la réduction de l'oxyde d'argent.

Cette étude de la catalyse (métal, ZnO) a confirmé l'hypothèse de la réaction photolytique et la conception de l'ionisation provoquée par les métaux.

p) J'ai complété mon travail en étudiant l'action d'une tension électrique constante sur la réaction. J'ai obtenu des résultats concluants. L'inversion du sens de la tension augmente ou ralentit la vitesse de réaction. J'ai calculé une formule approchée de la vitesse initiale de la réaction en fonction de la tension appliquée.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**La Méthode d'Analyse Magnéto-Optique
d'Allison**

Vu et approuvé :

Paris, le 16 Décembre 1935

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

Vu

et Permis d'imprimer

**Le Recteur de l'Académie
de Paris**

S. CHARLÉTY.



